YANN VERCHIER

CHIMIE GÉNÉRALE



Chimie Générale

2e édition

Yann Verchier
Anne-Laure Valette-Delahaye
Frédéric Lemaître

Table des matières

Oxydoréduction

Cinétique

Atomistique

Cristallographie

Géométrie moléculaire

Thermochimie

Méthodes d'analyse

Annexes

1 La quantité de matière

1. EN QUELQUES MOTS…

Un échantillon de matière contient un très grand nombre d'atomes, d'ions ou de molécules. Par exemple, un morceau de 1 gramme de cuivre est constitué de près de 10^{22} atomes de cuivre.

Afin de ne pas utiliser de tels nombres, on a créé une échelle plus adaptée : la quantité de matière.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Définition de la quantité de matière

Pour compter un grand nombre d'objets, il est pratique de les regrouper. Ainsi, on compte les entités chimiques (atomes, ions ou molécules ou autres) par **paquets.**

- Chaque paquet ne contient qu'une seule sorte d'entité chimique.
- Chaque paquet contient le même nombre d'entités.

Un paquet correspond à une mole d'entité chimique.

Par convention, la mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités chimiques qu'il y a d'atomes de carbone dans 12,00 g de carbone ${}^{12}_{6}C$, c'est-à-dire $6{,}02.\ 10^{23}$ entités. Ce nombre, noté N_A est appelé **constante d'Avogadro.**

Une mole, c'est un paquet qui contient $6{,}02.10^{23}$ entités chimiques identiques.

Grandeur	Symbole	Unité	Symbole de l'unité
Quantité de matière	n	mole	mol

Il faut toujours préciser l'entité chimique considérée.

b) Calculs impliquant la quantité de matière

► Calcul d'une quantité de matière

$$N = n \times N_A$$

N : nombre d'entités chimiques (nombre d'atomes, d'ions, de molécules ou autres)
n : quantité de matière correspondante (mol)
N_A : constante d'Avogadro = $6{,}02.\ 10^{23}\ mol^{-1}$

► Calcul de la masse d'une quantité de matière

On définit pour cela la **masse molaire** : masse d'une mole d'entités, notée M en $g.mol^{-1}$.

$$m = n \times M$$

m : masse de l'échantillon (g)
n : quantité de matière (mol)
M : masse molaire ($g.mol^{-1}$)

► **Calcul du volume d'une quantité de matière**

On définit pour cela le **volume molaire** : volume d'une mole d'entités, notée V_m en $L.mol^{-1}$.

$$V = V_m \times n$$

V : volume de l'échantillon (L)
n : la quantité de matière (mol)
V_m : volume molaire ($L.mol^{-1}$)

Tous les gaz ont le même volume molaire V_m. Par exemple, à T = 0 °C et P = 1,013 bar (conditions normales de température et de pression), $V_m(gaz) = 22{,}4\ L.mol^{-1}$.

3. EN PRATIQUE…

- Déterminons la quantité de matière correspondant à $1{,}5.10^{24}$ molécules de sulfate de cuivre hydraté $CuSO_4, 5\ H_2O$.

$$n(CuSO_4, 5\ H_2O) = \frac{N}{N_A} \quad \text{c'est-à-dire :} \quad n(CuSO_4, 5\ H_2O) = \frac{1{,}5.10^{24}}{6{,}02.10^{23}}$$

$$n(CuSO_4, 5\ H_2O) = 2{,}5\ mol$$

Déterminons la masse de cet échantillon :

$$m(CuSO_4, 5\ H_2O) = n(CuSO_4, 5\ H_2O) \times M(CuSO_4, 5\ H_2O)$$



Ne pas oublier les $5H_2O$ dans le calcul de la masse molaire.
Ainsi, $m(CuSO_4, 5\ H_2O) = 2{,}5 \times 249{,}6 = 6{,}2.10^2$ g.

- Maintenant, cherchons combien il y a de molécules de butane C_4H_{10} dans un flacon de 25 mL dans les conditions normales de température et de pression ($V_m(gaz) = 22{,}4\ L.mol^{-1}$)

$$N = n(C_4H_{10}) \times N_A$$

$$\text{Or, } n(C_4H_{10}) = \frac{V}{V_m} \quad \text{donc } N = \frac{V}{V_m} \times N_A$$

$$\text{Ainsi, } N = \frac{25.10^{-3}}{22{,}4} \times 6{,}02.10^{23} = 6{,}7.10^{20} \text{ molécules}$$

- Enfin, calculons la quantité de matière d'acide ascorbique contenu dans un comprimé de vitamine C, contenant 500 mg d'acide ascorbique $C_6H_8O_6$.

$$n(C_6H_8O_6) = \frac{m(C_6H_8O_6)}{M(C_6H_8O_6)}$$

$$\text{Ainsi, } n(C_6H_8O_6) = \frac{500.10^{-3}}{176{,}0} = 2{,}84.10^{-3} \text{ mol.}$$

2 La concentration

1. EN QUELQUES MOTS…

La concentration est une grandeur qui rend compte de la composition d'une solution, c'est-à-dire de la proportion de soluté présent dans un solvant. La concentration peut être soit **molaire**, soit **massique**, selon que l'on considère la quantité de matière ou la masse du soluté.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Placé dans un solvant, un soluté moléculaire ou ionique va se dissoudre pour former une solution (Fiche 4).

La composition de la solution peut alors être décrite en calculant sa **concentration**, qui peut être exprimée de deux façons.

a) La concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique présente en solution est la quantité de matière de cette espèce par litre de solution. Pour une espèce « i », elle se note C ou [i] et son unité est la mole par litre ($mol.L^{-1}$).

$$C = \frac{n_i}{V} = [i]$$

n_i : quantité de matière du soluté « i » (mol)
V : volume final de la solution (L)
C : concentration molaire en $mol.L^{-1}$

La concentration peut également s'exprimer à l'aide de la masse de soluté apporté en solution. On parle alors de concentration massique.

b) La concentration massique :

La **concentration massique**, notée C_m, correspond à la masse de soluté dissous dans un litre de solution. Elle s'exprime en grammes par litre ($g.L^{-1}$).

$$C_m = \frac{m_i}{V}$$

m_i : masse du soluté « i » (g)
V : volume final de la solution (L)
C_m : concentration massique ($g.L^{-1}$)

Cependant, ces deux expressions de la concentration sont liées entre elles : connaissant l'une, il est possible d'en déduire l'autre.

c) Relation entre les concentrations molaire et massique

En effet, $m_i = M_i \times n_i \Leftrightarrow C_m = \frac{m_i}{V} = \frac{M_i \times n_i}{V}$. On retrouve alors l'expression de la concentration molaire C du soluté « i ». Ainsi, $C_m = C \times M_i$.

3. EN PRATIQUE…

Sur l'étiquette d'une eau minérale, on peut lire « calcium 486 mg.L^{-1} ». Cette information correspond à la concentration massique des ions calcium dans l'eau.

Calculons la quantité d'ions calcium contenue dans un verre d'eau d'une contenance égale à 150 mL.

La concentration molaire des ions calcium dans cette eau vaut :

$$[Ca^{2+}] = \frac{C_m}{M(Ca^{2+})} = \frac{486.10^{-3}}{40,1} = 1,21.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

La quantité d'ions calcium se déduit du résultat précédent, connaissant le volume de la solution :

$$[Ca^{2+}] = \frac{n_{(Ca^{2+})}}{V_{solution}} \Leftrightarrow n_{(Ca^{2+})} = [Ca^{2+}] \times V_{solution}$$

$$n(Ca^{2+}) = 1,21.10^{-2} \times 150.10^{-3} = 1,82.10^{-3}\ \text{moles}$$



La concentration massique permet aussi de calculer facilement la masse de soluté à prélever pour préparer une solution par dissolution.

Par exemple, si l'on souhaite préparer 500 mL de solution de diiode (I_2) de concentration massique égale à 0,254 g.L^{-1}, la masse de soluté à prélever vaut :

$$\begin{aligned} m(I_2) &= C_m(I_2) \times V \\ &= 0,254 \times 500.10^{-3} \\ &= 0,127\ \text{g} \end{aligned}$$



3 La molalité

1. EN QUELQUES MOTS ...

La molalité, comme la concentration ou la fraction molaire, est une grandeur de composition. Elle se définit généralement pour une solution contenant une espèce majoritaire (le solvant) et une ou plusieurs espèces minoritaires (les solutés) (Fiches 2 et 7).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Définition

La molalité d'un constituant « i » est définie comme la quantité de matière de « i » rapportée à la masse de solvant. Son unité est la mole par kilogramme ($mol.kg^{-1}$) et elle se note normalement « m_i ». Cependant, la confusion évidente que l'on peut avoir avec la masse entraîne l'utilisation d'autres notations pas toujours universelles. Nous choisirons dans cette fiche la notation « b_i » suggérée par l'IUPAC.

$$b_i = \frac{n_i}{m_{solvant}}$$

n_i : quantité de matière du soluté « i » (mol)
$m_{solvant}$: masse du solvant (kg)
b_i : molalité ($mol.kg^{-1}$)

b) Relation avec les autres grandeurs de composition

Les relations entre molalité et concentration molaire ou entre molalité et fraction molaire ne sont pas simples. A titre d'exemple, on donne la relation entre C_i et b_i :

$$C_i = \frac{b_i \times \rho}{1 + b_i \times 10^{-3} M_i}$$

C_i : concentration de « i » ($mol.L^{-1}$)
b_i : molalité de « i » ($mol.kg^{-1}$)
M_i : masse moléculaire de « i » ($g.mol^{-1}$)
ρ : masse volumique de la solution ($kg.L^{-1}$) (Fiche 5)

c) Pourquoi la molalité ?

Non impliquée dans une relation simple avec la concentration, la molalité est également une grandeur difficile à se représenter puisque contrairement à la concentration ou à la fraction molaire, elle ne représente pas le soluté « i » comme une proportion de la solution (solvant + soluté(s)). Elle n'en reste pas moins très importante pour deux raisons qui tiennent à la réalisation expérimentale de la solution.

- l'erreur sur la masse est en général moindre que celle sur le volume. La molalité sera donc plus juste que la concentration.
- les interactions entre soluté et solvant peuvent provoquer, lors de l'élaboration du mélange, une modification du volume total par rapport à ce qui est attendu. Dans ce cas, la molalité, qui ne dépend pas du volume, n'est pas affectée et reste plus juste que la concentration.

3. EN PRATIQUE...

- À 25 °C, on considère un mélange eau/méthanol à 34% en masse de méthanol dont la masse volumique est de 945 $g.L^{-1}$ et dont on souhaite calculer la molalité du soluté.

Pour 1 kg (1 000 g) du mélange, on a respectivement 340 g de méthanol et 660 g d'eau. Sachant que $M(CH_3OH) = 32{,}0\ g.mol^{-1}$ et $M(H_2O) = 18{,}0\ g.mol^{-1}$, on déduit que $n(CH_3OH) = 10{,}6$ mol et $n(H_2O) = 36{,}7$ mol. L'**eau**, majoritaire, est donc le **solvant**. Le **méthanol** est le **soluté**.
On a donc :

$$b_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{m_{H_2O}} = \frac{10{,}6}{660 \cdot 10^{-3}} = 16{,}1\ mol.kg^{-1}$$

- À 25 °C, on considère deux solutions eau/méthanol. La première (34 % en masse de méthanol), dont la masse volumique est de 945 $g.L^{-1}$, correspond à une molalité en méthanol de 16,1 $mol.kg^{-1}$. La seconde (1 % en masse de méthanol), dont la masse volumique est de 996 $g.L^{-1}$, correspond à une molalité en méthanol de 0,32 $mol.kg^{-1}$. On souhaite comparer les concentrations en méthanol dans les deux solutions. On a donc :

$$C_{CH_3OH,1} = \frac{b_{CH_3OH,1} \times \rho_1}{1 + b_{CH_3OH,1} \times 10^{-3} \times M_{CH_3OH}} = \frac{16{,}1 \times 945 \cdot 10^{-3}}{1 + 16{,}1 \times 10^{-3} \times 32{,}0} = 10{,}1\ mol.L^{-1}$$

$$C_{CH_3OH,2} = \frac{b_{CH_3OH,1} \times \rho_1}{1 + b_{CH_3OH,1} \times 10^{-3} \times M_{CH_3OH}} = \frac{0{,}32 \times 996 \cdot 10^{-3}}{1 + 0{,}32 \times 10^{-3} \times 32{,}0} = 0{,}32\ mol.L^{-1}$$

On remarque que pour la solution diluée (1 % en méthanol), concentration et molalité ont la même valeur. En effet, si une solution aqueuse contient des solutés en très faible quantité alors d'une part la masse volumique de la solution sera voisine de celle de l'eau pure ($\rho \approx 1\ kg.L^{-1}$) et d'autre part la masse de la solution proviendra essentiellement de l'eau, d'où :

$$\left.\begin{array}{l} m_{solution} \simeq m_{eau} = m_{solvant} \\[2ex] \rho = \dfrac{m_{solution}}{V} \approx 1\ kg.L^{-1} \end{array}\right\} \Rightarrow m_{solvant}\ (\text{en kg}) \equiv V(\text{en L})$$

Diviser la quantité de matière de « i » par V ou la masse du solvant revient alors au même. D'où la règle suivante : pour une solution **aqueuse diluée**, concentration (en $mol.L^{-1}$) et molalité (en $mol.kg^{-1}$) possèdent la même valeur numérique.

4 Solution, solvant et soluté

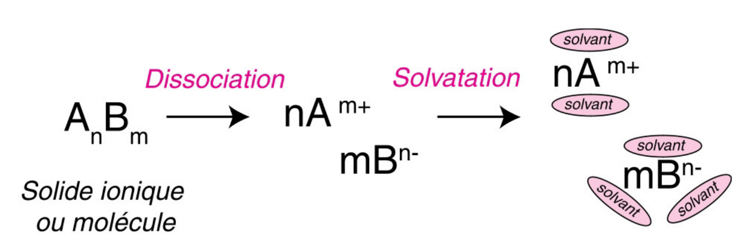
1. EN QUELQUES MOTS…

- Une **solution** est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un liquide. L'espèce dissoute, nommée le **soluté**, peut être ionique (cation, anion) ou moléculaire.
- Toute dissolution est un processus chimique que l'on peut représenter sous forme d'une équation-bilan de **dissolution** ou de **mise en solution**.
- La concentration molaire de chaque espèce en solution sera liée à la stœchiométrie de la transformation chimique.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Lorsqu'on réalise la dissolution d'un sel (NaCl, KCl, …) ou d'une molécule dissymétrique (HCl, HF, …), le solvant joue un rôle important car il va à la fois **dissocier** l'édifice (casser la molécule ou le cristal) et **solvater** (entourer d'un « bouclier ») les espèces qui résultent de la dissociation.

Dans le cas où le solvant est de l'eau, on forme une **solution aqueuse**.



L'équation de dissolution permet de rendre compte des proportions des espèces libérées en solution.

$$A_nB_{m(s)} \xrightarrow{\text{eau}} nA^{m+}{}_{(aq)} + mB^{n-}{}_{(aq)}$$



L'indice « aq » précise que les ions sont solvatés par des molécules d'eau. On va donc pouvoir leur associer une concentration, sachant qu'en général les réactions de dissolution sont des réactions totales (la totalité du soluté est dissociée).

La concentration molaire en soluté apporté est relative à la quantité de matière du soluté introduit en solution avant dissolution.

$$C = \frac{n(\text{soluté})}{V} = \frac{n(A_nB_m)}{V}$$

C : concentration du soluté ($mol.L^{-1}$)
n (soluté) : quantité de matière du soluté (mol)
V : volume final de la solution (L)

La concentration molaire de chaque espèce dissoute est liée à la quantité de cation ou d'anion présente en solution après dissolution.

$$[X] = \frac{n(X)}{V}$$

[X] : concentration de l'espèce chimique X ($mol.L^{-1}$)
n(X) : quantité de matière de l'espèce chimique X (mol)
V : volume final de la solution (L)

Il est possible d'établir une relation entre la concentration en soluté apporté et celles des ions présents en solution en raisonnant sur la stœchiométrie de la réaction.

$$A_nB_{m(s)} \xrightarrow{\text{eau}} nA^{m+}{}_{(aq)} + mB^{n-}{}_{(aq)} \qquad C_{(A_nB_m)} = \frac{[A^{m+}]}{n} = \frac{[B^{n-}]}{m}$$

3. EN PRATIQUE…

On étudie la dissolution du sulfate de sodium dans l'eau. L'équation de dissolution se note :

$$Na_2SO_{4(s)} \xrightarrow{\text{eau}} 2\,Na^+{}_{(aq)} + SO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$$

On peut établir le tableau d'avancement de cette transformation sachant que la dissolution est totale : tout le solide est dissous à l'état final (Fiche 8) :

	$Na_2SO_{4(s)}$	$\rightarrow$ $2\,Na^+{}_{(aq)}$	+ $SO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$
État initial	n(soluté)	0	0
État final	n(soluté) – $\xi_{max} = 0$	$2\,\xi_{max}$	ξ_{max}

On sait que $C = \dfrac{n(\text{soluté})}{V} = \dfrac{\xi_{max}}{V}$

Or, avec le tableau, on a :

- $[Na^+] = \dfrac{n(Na^+)}{V} = \dfrac{2\xi_{max}}{V}$
- $[SO_4{}^{2-}] = \dfrac{n(SO_4{}^{2-})}{V} = \dfrac{\xi_{max}}{V}$

Au final, $C = \dfrac{[Na^+]}{2} = [SO_4{}^{2-}]$

Le même raisonnement peut être mené dans le cas de dissolutions variées.

Soluté	Équation de dissolution	Relation entre les concentrations
$CaCO_{3(s)}$	$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\text{eau}} Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	$C_{(CaCO_3)} = [Ca^{2+}] = [CO_3{}^{2-}]$
$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\text{eau}} 2\,Fe^{3+}{}_{(aq)} + 3\,SO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	$C_{(Fe_2(SO_4)_3)} = \dfrac{[Fe^{3+}]}{2} = \dfrac{[SO_4{}^{2-}]}{3}$
$HNO_{3(l)}$	$HNO_{3(\ell)} \xrightarrow{\text{eau}} H^+{}_{(aq)} + NO_3{}^-{}_{(aq)}$	$C_{(HNO_3)} = [H^+] = [NO_3{}^-]$

5 Concentration d'une solution commerciale

1. EN QUELQUES MOTS...

Sur l'étiquette des flacons commerciaux de produits chimiques, seuls la **densité** et le **pourcentage massique** sont indiqués aux côtés de la formule du composé chimique. Ces informations permettent de calculer la concentration molaire de l'espèce considérée, souvent très concentrée.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Calcul de la concentration molaire

La concentration molaire de la solution commerciale se calcule à partir des deux données que sont la densité et le pourcentage massique.

▶ Le pourcentage massique

Le **pourcentage massique**, aussi nommé « teneur », est utilisé pour décrire la composition d'un mélange. Il correspond à la masse du soluté contenue dans 100 g de solution.

$$p = \frac{m_{soluté}}{m_{solution}} \times 100$$

$m_{soluté}$: masse du soluté (g)
$m_{solution}$: masse de la solution (g)
p : pourcentage massique

▶ La masse volumique et la densité

La densité et la masse volumique d'un corps sont deux grandeurs liées : la densité se définit par rapport à la masse volumique.

- La masse volumique

La **masse volumique** (notée ρ) correspond à la masse ($m_{solution}$) d'un certain volume (V) de solution. Cette grandeur s'exprime en grammes par litre ($g.L^{-1}$) ou en kilogrammes par mètre cube ($kg.m^{-3}$).

$$\rho_{solution} = \frac{m_{solution}}{V}$$

$m_{solution}$: masse de la solution (kg)
V : volume de la solution (m^3)
$\rho_{solution}$: masse volumique de la solution ($kg.m^{-3}$)

Il est important de connaître la masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1\ 000\ kg.m^{-3} = 1\ 000\ g.L^{-1}$ (pour effectuer ces conversions, on rappelle que 1 L = 1 dm^3). Cela signifie qu'un litre d'eau possède une masse d'un kilogramme.

- La densité

La **densité** (notée d) d'une solution s'exprime comme le rapport de la masse volumique de cette solution et celle de l'eau. La densité est donc une grandeur **sans dimension**.

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}$$

$\rho_{solution}$: masse volumique de la solution ($kg.m^{-3}$)
ρ_{eau} : masse volumique de l'eau ($kg.m^{-3}$)
d : densité (sans unité)

Un corps dont la densité est inférieure à 1, « flottera » lorsqu'il est mis en présence d'eau. Par exemple, la densité de l'huile vaut : d(huile) = 0,9

b) Expression de la concentration molaire d'un soluté au sein d'une solution commerciale

Exprimons maintenant la concentration molaire du soluté en fonction des grandeurs données par le fournisseur.
La masse d'un litre de solution vaut :

$$m_{solution} = \rho_{solution} \times V \text{ , avec } \rho_{solution} = d \times \rho_{eau} \Leftrightarrow m_{solution} = d \times \rho_{eau} \times V$$

La masse de soluté effectivement contenue dans la bouteille s'exprime grâce au pourcentage massique « p » :

$$m_{soluté} = \frac{p}{100} \times m_{solution} \Leftrightarrow m_{soluté} = \frac{p}{100} \times d \times \rho_{eau} \times V$$

Connaissant la masse de soluté contenue dans la solution, on en déduit la quantité de matière de soluté :

$$n_{soluté} = \frac{m_{soluté}}{M_{soluté}} \Leftrightarrow n_{soluté} = \frac{p \times d \times \rho_{eau} \times V}{100 \times M_{soluté}}$$

Finalement, on aboutit à la concentration molaire de la solution commerciale :

$$C = \frac{n_{soluté}}{V} \Leftrightarrow \boxed{C_{soluté} = \frac{p \times d \times \rho_{eau}}{100 \times M_{soluté}}}$$

3. EN PRATIQUE…

Sur le flacon (1 L) d'une solution d'acide chlorhydrique sont inscrites les informations suivantes :

HCl, teneur 34 %, d = 1,17, M = 36,47 g.mol^{-1}.

Seule la masse molaire de l'eau est à connaître par cœur : $\rho_{eau} = 1\,000$ kg.m^{-3} = 1 000 g.L^{-1}
Lorsque l'on remplace les grandeurs par leurs valeurs dans la formule précédente, on obtient :

$$C = \frac{p \times d \times \rho_{eau}}{100 \times M_{HCl}} = \frac{34 \times 1{,}17 \times 1\,000}{100 \times 36{,}47} = 10{,}9 \text{ mol.L}^{-1}$$



Il est indispensable de vérifier que chaque donnée soit exprimée avec les mêmes unités (grammes, etc.).

6 Le facteur de dilution

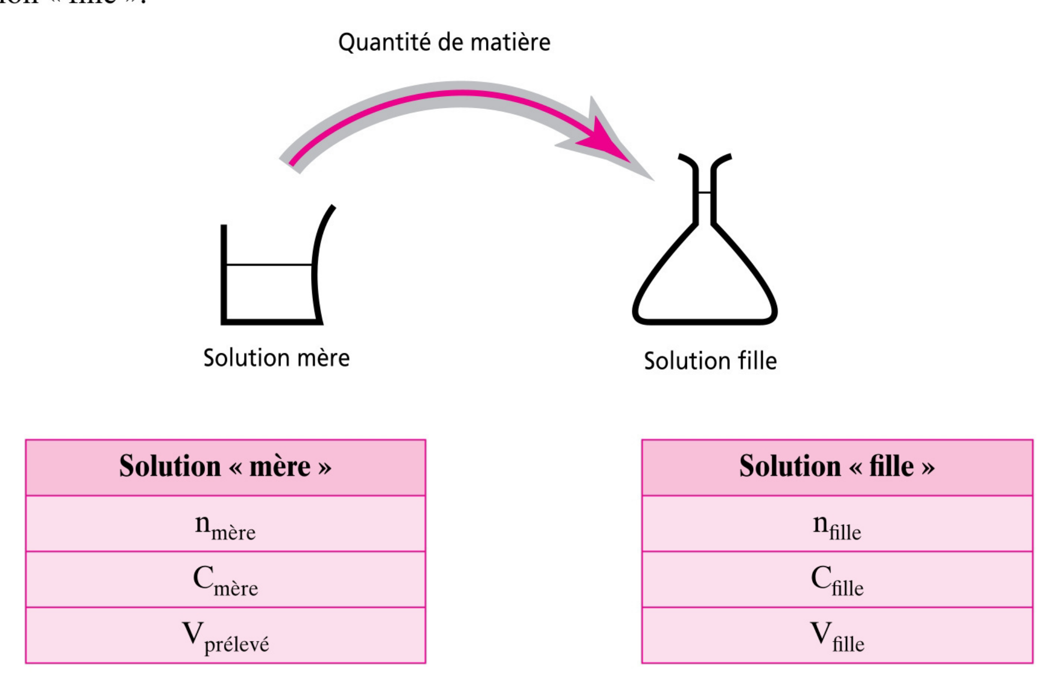
1. EN QUELQUES MOTS...

Noté F, le facteur de dilution permet d'établir une relation de concentration entre la solution initiale (appelée solution « mère ») et la solution créée (appelée solution « fille »). Ainsi, un protocole expérimental peut être mis en place.

On dit que l'on fait une **dilution au $\frac{1}{F}$ ($F^{ième}$)**, ou que l'on **dilue F fois la solution**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Considérons une solution « mère » et une solution diluée F fois, appelée solution « fille ». Une certaine quantité de matière a été prélevée dans la solution « mère » afin de créer la solution « fille ».



Solution « mère »
$n_{mère}$
$C_{mère}$
$V_{prélevé}$

Solution « fille »
n_{fille}
C_{fille}
V_{fille}

Lors d'une dilution, la quantité de matière prélevée chez la solution « mère » est égale à la quantité de matière introduite chez la solution « fille ».

$$n_{mère} = n_{fille}$$

On peut alors exprimer les quantités de matière en fonction des concentrations et des solutions correspondantes.

Donc : $$C_{mère} \times V_{prélevé} = C_{fille} \times V_{fille}$$

De plus, le facteur de dilution est défini tel que : $C_{mère} = F \times C_{fille}$

Ainsi : $$F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} = \frac{V_{fille}}{V_{prélevé}}$$

3. EN PRATIQUE…

- À partir d'une solution S_0 de sulfate de cuivre de concentration $C_0 = 1{,}00.10^{-1}$ mol.L^{-1}, on cherche à préparer 100 mL d'une solution diluée 5 fois.
  Calculons dans un premier temps la concentration de la solution « fille » :

$$F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} \qquad \text{Ainsi,} \qquad C_{fille} = \frac{C_0}{F}$$

$$\text{C'est-à-dire : } \quad C_{fille} = \frac{1{,}00.10^{-1}}{5} = 2{,}00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

  Le facteur de dilution est bien égal à 5, car la solution fille est 5 fois moins concentrée que la solution mère.
  Cherchons maintenant le volume de la solution « mère » à prélever afin de préparer la solution « fille » (Fiche 74) :

Solution « mère » : S_0
$C_0 = 1{,}00.10^{-1}$ mol.L^{-1}
$V_{prélevé}$ = ?

Solution « fille »
$C_{fille} = 2{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}
V_{fille} = 100 mL

$$V_{prélevé} = \frac{V_{fille}}{F}$$

$$\text{Ainsi,} \quad V_{prélevé} = \frac{100}{5} = 20{,}0 \text{ mL}$$

  Il suffit ensuite de compléter la solution avec de l'eau distillée, à savoir 80 mL, pour arriver à un volume total de 100 mL.

- On dispose de 100 mL d'une solution de chlorure de zinc ($Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$) notée S_1, de concentration en soluté apporté $C_1 = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Cette solution a été préparée en prélevant un volume égal à 10 mL d'une solution « mère » de concentration C_0.
  On cherche à remonter à la valeur de la concentration C_0 de la solution mère.
  Lors de la dilution, la quantité de matière de chlorure de zinc a été conservée. On a donc :

$$n(ZnCl_2)_{S_1} = n(ZnCl_2)_{S_0}$$

$$C_1 \times V_1 = C_0 \times V_0$$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{C_1 \times V_1}{V_0} = \frac{5{,}00.10^{-2} \times 100.10^{-3}}{10.10^{-3}} = 5{,}0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

7 Les fractions molaire et massique

1. EN QUELQUES MOTS ...

Lorsqu'une phase (liquide, solide ou gaz) contient plusieurs espèces chimiques, il peut être pratique d'exprimer la proportion de chaque entité au sein de la phase. On fait alors appel aux notions de fractions massique ou molaire.

La fraction massique (qui fait référence à la masse d'un composé) et la fraction molaire (qui fait référence à sa quantité de matière) sont des grandeurs intensives dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1. Dans certains cas, ces grandeurs pourront être exprimées en pourcentages.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) La fraction massique

Soit un mélange contenant les composés (A) et (B) dans le même état physique (phase φ). La fraction massique (w_A) du composé (A) au sein du mélange s'exprime par la relation suivante :

$$w_A^{(\varphi)} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

On peut généraliser cette formule pour un mélange contenant « i » composés :

$$\boxed{w_1^{(\varphi)} = \frac{m_i}{\sum_i m_i}}$$

La fraction massique du composé (B) au sein de la phase φ vaut :

$$w_B^{(\varphi)} = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

On remarque que dans un mélange, la somme des fractions massiques est égale à un.

$$w_A^{(\varphi)} + w_B^{(\varphi)} = \frac{m_A}{m_A + m_B} + \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A + m_B} = 1$$

b) La fraction molaire

La fraction molaire (x) d'un composé (A) au sein d'un mélange contenant (A) et (B) s'exprime par rapport à sa quantité de matière.

$$x_A^{(\varphi)} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

En généralisant pour un mélange contenant « i » composés : $x_i^{(\varphi)} = \boxed{x_1^{(\varphi)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}}$

On notera que pour des mélanges gazeux, la fraction molaire se note parfois « y ».

3. EN PRATIQUE…

- Un mélange liquide contient 5,0 moles d'eau, 10 moles d'éthanol et 20 moles de propanol. La fraction molaire de l'eau vaut :

$$x_{eau}{}^{(L)} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{Ethanol} + n_{propanol}} = \frac{5{,}0}{5{,}0 + 10 + 20} = 0{,}14$$

La fraction molaire de l'éthanol vaut :

$$x_{Ethanol}{}^{(L)} = \frac{n_{Ethanol}}{n_{eau} + n_{Ethanol} + n_{propanol}} = \frac{10}{5{,}0 + 10 + 20} = 0{,}29$$

Enfin, la fraction molaire du propanol se déduit des deux autres, sachant que dans un mélange, la somme des fractions molaires est égale à 1.

$$x_{eau}{}^{(L)} + x_{Ethanol}{}^{(L)} + x_{propanol}{}^{(L)} = 1$$

$$x_{propanol}{}^{(L)} = 1 - x_{eau}{}^{(L)} - x_{Ethanol}{}^{(L)}$$

$$= 1 - 0{,}14 - 0{,}29 = 0{,}57$$

- On mélange 2,0 grammes de zinc et 8,0 grammes de plomb dans un creuset.

La fraction massique du plomb dans le mélange vaut : $w_{Pb}{}^{(s)} = \frac{m_{Pb}}{\sum m} = \frac{8{,}0}{10} = 0{,}80$

La fraction massique du zinc dans le mélange vaut : $w_{Zn}{}^{(s)} = \frac{m_{Zn}}{\sum m} = \frac{2{,}0}{10} = 0{,}20$

On retrouve bien qu'au sein d'une phase, la somme des fractions massiques (ou molaires) est égale à 1.

8 Avancement d'une transformation chimique

1. EN QUELQUES MOTS...

Au cours d'une transformation chimique, des espèces vont être consommées (les réactifs), tandis que d'autres vont être produites (les produits). L'avancement d'une réaction permet de suivre l'**évolution des quantités de matière des réactifs et des produits** tout au long d'une transformation chimique. Par commodité, on établit un **tableau d'avancement** qui présente la composition du système chimique à différents temps de la réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

L'équation-bilan d'une réaction chimique peut se noter de deux façons : l'une sous forme d'un équilibre, l'autre sous forme d'une égalité mathématique.

$$\nu_a A + \nu_b B \rightleftarrows \nu_c C + \nu_d D \quad \text{ou} \quad \underbrace{\nu_c C + \nu_d D - \nu_a A - \nu_b B = 0}_{\sum_i \nu_i X_i = 0}$$

> Cette **équation-bilan**, support de la transformation, doit être convenablement équilibrée en respectant la conservation des éléments et des charges. Pour cela, on ajuste les coefficients stœchiométriques $\boldsymbol{\nu_i}$ (nu) associés à chaque espèce.

Dans la formulation mathématique, ν_i est une grandeur algébrique.

- ν_i est compté négativement ($\nu_i < 0$) si le constituant est un réactif (disparition) ;
- ν_i est compté positivement ($\nu_i > 0$) si le constituant est un produit (production).

L'avancement de la réaction, noté $\boldsymbol{\xi}$ (ksi), correspond à la quantité de matière consommée ou produite en cours de transformation, rapportée aux coefficients stœchiométriques. ξ est donc homogène à une quantité de matière (mole).

On peut donc établir le **tableau d'avancement** d'une transformation chimique qui indique la composition du système chimique à tout instant de la transformation.

	aA +	**bB** =	**cC** +	**dD**
État initial (t = 0)	$n_{A,(0)}$	$n_{B,(0)}$	$n_{C,(0)}$	$n_{D,(0)}$
État intermédiaire (t)	$n_{A,(t)} = n_{A,(0)} - a\xi$	$n_{B,(t)} = n_{B,(0)} - b\xi$	$n_{C,(t)} = n_{C,(0)} + c\xi$	$n_{D,(t)} = n_{D,(0)} + d\xi$

À l'état initial, c'est-à-dire à t = 0, on a $\xi = 0$. Notons que ξ est une **grandeur algébrique**, ce qui signifie que ξ est positif si la réaction s'effectue dans le sens direct (et négatif dans le sens indirect).

Ce tableau indique qu'à un temps « t » :

- La quantité d'espèce « A » présente dans le milieu vaut $n_{A,(t)} = n_{A,(0)} - a\xi$.
- La variation de quantité de matière de « A » vaut alors $\Delta n_A = n_{A,(t)} - n_{A,(0)} = -a\xi$.

Cette dernière relation prouve aussi que l'avancement (ξ) dépend des coefficients stœchiométriques. Pour un composé noté « i », on écrit :

$$\boxed{\xi = \frac{n_{i(t)} - n_{i(0)}}{\nu_i}}$$ ce qui se note pour une variation infinitésimale $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

Dans le cas où la réaction chimique est **totale**, l'avancement atteint une valeur maximum ξ_{max}.
On appelle alors « **réactif limitant** » le réactif qui a réagi totalement. Lorsque la totalité du réactif limitant a été consommée, la réaction s'arrête.
Le mélange est dit **stœchiométrique** si, à l'état final, tous les réactifs ont totalement réagi ce qui signifie que leurs quantités de matières sont nulles.

3. EN PRATIQUE…

Étudions l'attaque acide du fer métallique par de l'acide chlorhydrique. Cette réaction, lente et totale, a pour équation-bilan :

$$Fe_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

Dans un tube à essais, on introduit 0,10 g de poudre de fer. La quantité initiale de fer métallique vaut :

$$n(Fe)_0 = \frac{m(Fe)}{M(Fe)} = \frac{0{,}10}{55{,}8} = 1{,}8.10^{-3} \text{ mol}$$

Puis, on verse 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1,0 mol.L^{-1}.

$$n(H^+)_0 = [H^+] \times V_A = 5{,}0.10^{-3} \times 1{,}0 = 5{,}0.10^{-3} \text{ mol}$$

Dressons un tableau d'avancement afin de déterminer le réactif limitant :

		$Fe_{(s)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$Fe^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$
État initial	$\xi = 0$	$n_{(Fe)_0} = 1{,}8.10^{-3}$	$n_{(H^+)_0} = 5{,}0.10^{-3}$	0	0
État intermédiaire	ξ	$1{,}8.10^{-3} - \xi$	$5{,}0.10^{-3} - 2\,\xi$	ξ	ξ
État final	ξ_{max}	$1{,}8.10^{-3} - \xi_{max}$	$5{,}0.10^{-3} - 2\,\xi_{max}$	ξ_{max}	ξ_{max}

Ce tableau met en évidence que la transformation d'une mole de fer métallique nécessite deux moles de protons. On formera alors autant d'ions fer (II) que de dihydrogène.
Afin de trouver le réactif limitant, cherchons le réactif qui sera **épuisé en premier** (ξ_{max} le plus petit).

$$\text{Soit } 1{,}8.10^{-3} - \xi_{max} = 0 \Leftrightarrow \xi_{max} = 1{,}8.10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Soit } 5{,}0.10^{-3} - 2\,\xi_{max} = 0 \Leftrightarrow \xi_{max} = 2{,}5.10^{-3} \text{ mol}$$

On choisit le ξ_{max} le plus petit, c'est-à-dire : $\xi_{max} = 1{,}8.10^{-3}$ mol. Le réactif limitant est donc le fer.

9 Le produit de solubilité

1. EN QUELQUES MOTS...

En présence de certains anions (Cl^-, HO^- ...), les cations métalliques vont réagir pour former une phase solide : **un précipité**. Cette réaction de précipitation est caractérisée par une constante d'équilibre nommée le **produit de solubilité**. En dessous d'une certaine concentration, les cations métalliques vont pouvoir exister à l'état libre en présence de ces anions. On va alors déterminer **la solubilité** d'un sel.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

► Produit de solubilité

On considère une réaction de précipitation qui met en jeu un anion (X^-) et un cation métallique (M^{n+}).

$$M^{n+}_{(aq)} + nX^-_{(aq)} \underset{\text{dissolution}}{\overset{\text{précipitation}}{\rightleftharpoons}} MX_{n(s)}$$

La constante d'équilibre ou **produit de solubilité**, de cette transformation se note **Ks** et est définie dans le sens de la dissolution (Fiche 61).

$$MX_{n(s)} \overset{Ks}{\rightleftharpoons} M^{n+}_{(aq)} + nX^-_{(aq)}$$

$$Ks = \frac{a(M^{n+})_{eq} \times a(X^-)^n_{eq}}{a(MX_n)_{eq}} = [M^{n+}]_{eq} \times [X^-]^n_{eq}$$

Il est d'usage de définir la grandeur pKs, plus commode à employer que le produit de solubilité.

$$pKs = -\log(Ks) \quad \Leftrightarrow \quad Ks = 10^{-pKs}$$



Plus la valeur du produit de solubilité d'un solide est grande, plus le sel est soluble.

► Solubilité d'un sel

La **solubilité d'un solide**, notée **s**, correspond à la quantité maximum de sel que l'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en $mol.L^{-1}$.
Considérons la mise en solution d'un sel MX_n et établissons le tableau d'avancement de cette dissolution en termes de solubilité « s ».

	MX_n $\overset{Ks}{\rightleftharpoons}$	M^{n+} +	nX^-
État d'équilibre		s	n × s

La constante d'équilibre peut donc s'exprimer en fonction de la solubilité « s ».

$$Ks = [M^{n+}]_{eq} \times [X^-]^n_{eq} = (s) \times (n \times s)^n$$

$$\Rightarrow s^{n+1} = \frac{Ks}{n^n}$$

3. EN PRATIQUE…

On compare la solubilité de plusieurs sels d'argent dans l'eau : AgI, AgCl et AgBr. Plus le produit de solubilité est élevé, plus le sel est soluble en solution.

Solubilité augmente →

AgI	AgBr	AgCl	→ Ks
$8{,}51.10^{-17}$	$5{,}35.10^{-13}$	$1{,}77.10^{-10}$	

On veut déterminer la solubilité « s » de l'iodure d'argent en solution aqueuse. L'équation de mise en solution est la suivante :

	AgI $\overset{Ks}{\rightleftharpoons}$	**Ag^+** +	**I^-**
État d'équilibre		s	s

Ainsi,

$$Ks = [Ag^+] \times [I^-] = (s) \times (s) = s^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{Ks} = \sqrt{8{,}51.10^{-17}} = 9{,}22.10^{-9}\ mol.L^{-1}$$

On souhaite connaître la solubilité de l'hydroxyde de cuivre dont le produit de solubilité vaut 2.10^{-15}. Écrivons l'équation de mise en solution du sel.

	$Cu(OH)_2$ $\overset{Ks}{\rightleftharpoons}$	**Cu^{2+}** +	**2 HO^-**
État d'équilibre		s	2 s



Le coefficient stœchiométrique de l'hydroxyde doit être pris en compte dans l'expression de Ks.

$$Ks = [Cu^{2+}] \times [HO^-]^2 = (s) \times (2\ s)^2 = 4\ s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{Ks}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 7{,}94.10^{-6}\ mol.L^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } pKs = -\log(Ks) = -\log(7{,}94.10^{-6}) = 5{,}1$$

La solubilité du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) dans l'eau est de $1{,}3.10^{-4}$ mol.L^{-1}. En présence de dichromate de potassium (K_2CrO_4) à 10^{-2} mol.L^{-1}, la solubilité du chromate d'argent dans l'eau diminue et devient égale à $2{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}. Cette diminution est nommée « **effet d'ion commun** » et s'interprète à travers le principe de Le Châtelier (Fiche 72).

La présence de l'anion CrO_4^{2-} à forte concentration est une perturbation de l'équilibre de solubilité de Ag_2CrO_4. L'opposition à la perturbation va dans le sens de la consommation de l'anion CrO_4^{2-}, c'est-à-dire de la précipitation de Ag_2CrO_4.

10 Acide, base et couple acido-basique

1. EN QUELQUES MOTS...

Selon J.N. Brönsted, chimiste Danois (1849-1947), les espèces chimiques capables d'échanger des protons (H^+) appartiennent à la famille des acides ou des bases. Par définition, un composé susceptible de céder un proton sera défini comme « **un acide** » alors qu'un composé capable de capter un proton sera « **une base** ». Cette formulation sera proposée indépendamment la même année (1923) que Brönsted par le chimiste anglais T. Lowry (1874-1936).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Placé en solution aqueuse, un acide (AH) va libérer un proton. On dit qu'il se **dissocie**.

$$\underbrace{AH}_{\text{Acide}} + H_2O \rightleftarrows \underbrace{A^-}_{\text{Base}} + \underbrace{H_3O^+}_{H_2O+H^+}$$

Le proton cédé est alors capté par l'eau (H_2O) pour former un ion oxonium (H_3O^+). L'anion (A^-) formé est **la base conjuguée** de l'acide AH.

On peut donc définir un **couple acido-basique** de telle façon que l'on passe de l'espèce acide à l'espèce basique (et inversement) par simple échange de proton.

Une couple acido-basique se note : (Forme acide / Forme basique)

(AH / A^-)
- AH est la forme acide
- A^- est la forme basique

Placée en solution aqueuse, une base (B) va capter un proton. On dit qu'elle se **protonne**.

$$\underbrace{B}_{\text{base}} + H_2O \rightleftarrows \underbrace{BH^+}_{\text{acide}} + \underbrace{HO^-}_{H_2O-H^+}$$

Le proton est cette fois-ci cédé par l'eau pour donner naissance à des ions hydroxydes (HO^-). BH^+ est l'**acide conjugué** de la base B.

Dans ce cas, le couple acido-basique se note (BH^+/B) en mentionnant toujours l'espèce qui joue le rôle de base à droite dans la parenthèse.



Certains acides (ou certaines bases) sont capables de céder (de capter) plus d'un proton. On a alors affaire à des **polyacides** ou des **polybases**.

Pour un diacide AH_2 qui peut libérer 2 protons, on aura ainsi deux transformations chimiques à considérer, et deux couples acido-basiques possibles :

$$AH_2 + H_2O \rightleftarrows AH^- + H_3O^+ \qquad \text{Couple n°1 } (AH_2 / AH^-)$$

$$AH^- + H_2O \rightleftarrows A^{2-} + H_3O^+ \qquad \text{Couple n°2 } (AH^- / A^{2-})$$

Parce qu'il peut exister pour un acide donné plusieurs formes basiques (ou pour une base donnée, plusieurs formes acides), il est indispensable, quant on parle d'une espèce acide ou basique de mentionner le ou les couples dont elle fait partie.

3. EN PRATIQUE…

- L'acide éthanoïque (CH_3COOH) est responsable de l'acidité du vinaigre. Placé en solution, ce composé va participer à un équilibre acido-basique.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (CH_3COOH / CH_3COO^-)$$

La base conjuguée de l'acide éthanoïque est l'ion éthanoate.

- L'ammoniac est un composé basique qui appartient au couple (NH_4^+/NH_3). En solution aqueuse, l'ammoniac va se protonner selon l'équilibre suivant :

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

- L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un triacide, donc capable de libérer 3 protons. On peut définir trois couples acido-basiques relatifs à trois équilibres acide/base (Fiche 78).

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad (H_3PO_4 / H_2PO_4^-)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (H_2PO_4^- / HPO_4^{2-})$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad (HPO_4^{2-} / PO_4^{3-})$$

Notons que les espèces $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} jouent à la fois le rôle d'acide et de base. Ce sont des **ampholytes** (Fiche 20).

L'anion bicarbonate est une dibase, capable de capter successivement 2 protons. On peut alors définir deux couples acido-basiques.

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O \qquad (HCO_3^-/CO_3^{2-})$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2CO_3 + H_2O \qquad (H_2CO_3/HCO_3^-)$$

On notera que HCO_3^- est un ampholyte.

11 La constante d'acidité « Ka »

1. EN QUELQUES MOTS…

La constante d'acidité associée à un couple (acide/base) est une grandeur **sans dimension**. La valeur de cette constante nous informe sur le caractère total ou partiel de la transformation acido-basique, et donc sur la facilité qu'à un acide à céder un proton en solution.

Un acide **fort** va se dissocier totalement en solution, tandis qu'un acide **faible** ne va réagir que partiellement.

Dans un couple (acide/base), plus l'acide sera fort et plus la base conjuguée sera faible.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Placé en solution aqueuse, un acide (AH) se dissocie. La constante d'équilibre K de cette réaction se nomme alors « **constante d'acidité** » Ka.

$$AH + H_2O \underset{}{\overset{Ka}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

En première approximation, la constante d'acidité s'exprime comme le rapport entre le produit des concentrations des espèces produites et le produit des concentrations des réactifs, pris à l'équilibre. En tant que solvant, l'eau n'est pas prise en compte (Fiche 61).

$$Ka = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

Plus la valeur de Ka sera élevée, plus l'équilibre acido-basique sera déplacé en sens direct (vers la formation des produits), et plus l'acide sera fort.

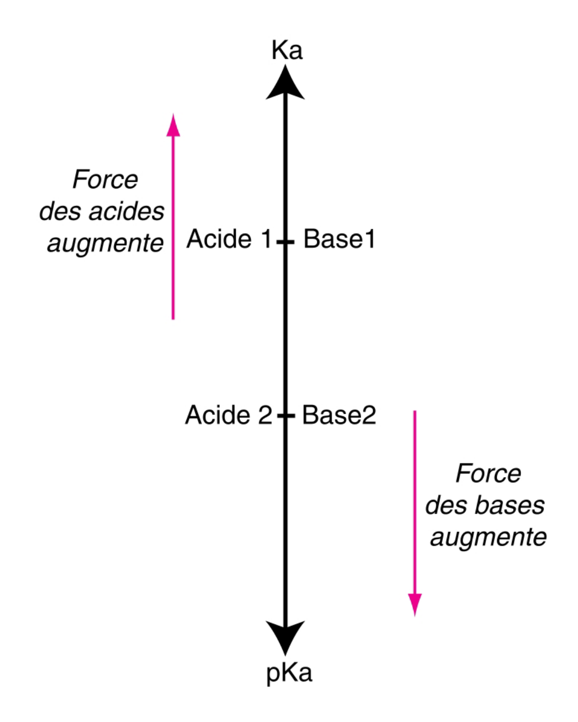
Par définition, un **acide fort** est totalement dissocié en solution ($Ka >> 10^3$).

$$\underbrace{AH}_{\text{acide fort}} + H_2O \xrightarrow{\text{réaction totale}} A^- + H_3O^+$$

Afin de comparer la force respective de différents acides, on définit traditionnellement la grandeur « pKa » d'un couple acide/base (AH/A^-).

$$pKa = -\log(Ka) \Leftrightarrow Ka = 10^{-pKa}$$

Plus le pKa d'un couple (acide/base) est petit, plus l'acide du couple est « fort » et plus l'équilibre acido-basique est déplacé en sens direct (dissociation de l'acide).
Plus le pKa d'un couple (acide/base) est petit, plus la base du couple est faible et moins la base sera protonnée.



3. EN PRATIQUE…

Le pKa du couple (CH_3COOH/ CH_3COO^-) vaut 4,7. En solution, cet acide se dissocie partiellement (Ka < 1) : c'est un acide faible.

$$pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}7 \Rightarrow Ka = 10^{-4{,}7}$$

$$CH_3COOH + H_2O \xrightleftharpoons{10^{-4{,}7}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

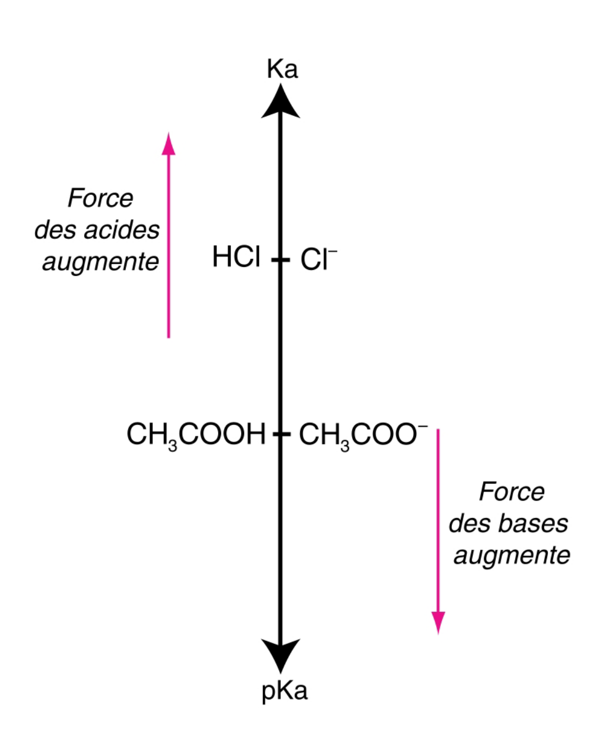
Le pKa du couple (HCl/Cl^-) vaut – 7. L'acide chlorhydrique est un acide fort. Il se dissocie totalement dans l'eau.

$$HCl + H_2O \xrightleftharpoons{Ka\,=\,10^{+7}} Cl^- + H_3O^+ \quad (HCl/Cl^-)$$

Si l'on souhaite comparer la force des espèces de ces couples, il faut comparer les valeurs des pKa.

$$pKa\,(HCl/Cl^-)$$
$$< pKa\,(CH_3COOH/\,CH_3COO^-)$$

Ainsi l'acide chlorhydrique est plus fort que l'acide éthanoïque. Au contraire, l'ion éthanoate est une base plus forte que l'ion chlorure.



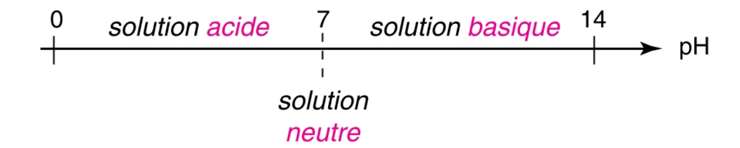
12 Le pH et les ions oxonium

1. EN QUELQUES MOTS…

Le pH est une grandeur **sans unité** qui renseigne sur le caractère acide d'une solution. L'acidité d'une solution aqueuse est directement liée à la présence d'ions oxonium (H_3O^+) dans le milieu.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

En solution aqueuse (l'eau est le solvant), la gamme de pH mesurables est comprise entre 0 et 14.



- Une solution dont le pH est égal à 7 est dite « **neutre** »
- Une solution dont le pH est compris entre 0 et 7 est dite « **acide** »
- Une solution dont le pH est compris entre 7 et 14 est dite « **basique** »

Par définition, le pH d'une solution est égal à l'opposé du logarithme décimal (log) de l'activité des ions oxonium.

$$pH = -\log a(H_3O^+)$$

En pratique, et afin de simplifier les calculs, on assimilera très souvent l'activité des ions oxonium à leur concentration (Fiche 57).

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Lorsque l'on connaît le pH d'une solution, il est aussi possible d'en déduire sa concentration (exprimée en mol.L^{-1}) en ions oxonium (H_3O^+).

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Expérimentalement, le pH d'une solution peut être mesuré à l'aide d'un **pH-mètre** ou de « **papier pH** ».

Le pH-mètre est un appareil qui mesure des **différences de potentiel** de part et d'autre de la paroi d'une électrode nommée « **électrode de verre** ». Par la suite, cette différence de potentiel est convertie en unité de pH (Fiches 24 et 80).

Le papier pH repose sur le principe des indicateurs colorés qui sont des composés acido-basiques dont l'une des formes est colorée. Ainsi, en fonction du pH du milieu, la forme acide ou basique va prédominer et une coloration sera visible. Un rouleau de papier pH est imprégné de plusieurs indicateurs colorés.

3. EN PRATIQUE…

L'étude d'un jus de citron montre qu'il contient $3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1} d'ions oxonium.

$$[H_3O^+] = 3{,}2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il est donc possible de déterminer le pH de cette boisson :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(3{,}2.10^{-3}) = 2{,}5$$

Le jus d'un citron est donc acide, car son pH est inférieur à 7.
Au contraire, la lessive est un composé basique. Dissoute en solution, le pH est voisin de 11.
La concentration des ions oxonium vaut :

$$[H_3O^+] = 10^{-(pH)} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$



Une eau de lessive contient très peu d'ions oxonium, ce qui est en accord avec le caractère basique de ce produit.



Photographie D. Decobecq

13 Déterminer la réaction acido-basique prépondérante

1. EN QUELQUES MOTS...

Lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont présentes dans un mélange, il est important de prévoir quelle réaction chimique principale va avoir lieu. L'étude des valeurs des pKa des couples (acide/base) va permettre de déterminer une réaction « **prépondérante** ». Le solvant, c'est-à-dire l'eau, devra être pris en compte comme réactif possible pour la réaction principale.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

► Les couples de l'eau

Deux molécules d'eau sont capables d'échanger entre elles des protons. On parle d'**autoprotolyse** de l'eau.

$$H_2O + H_2O \xrightleftharpoons{Ke = 10^{-14}} H_3O^+ + OH^-$$

Cette réaction, dont la constante d'équilibre est notée « **Ke** », est fortement déplacée en sens indirect (à 25 °C, $K_e = 10^{-14} << 1$). En solution, les molécules d'eau ont donc tendance à rester sous forme de molécules d'eau (Fiche 61) !

L'eau est dans ce cas un **ampholyte** car elle peut à la fois jouer le rôle d'acide et de base (Fiche 20).

On peut donc définir deux couples acido-basiques pour l'eau auxquels on associe un pKa à partir d'une constante d'acidité Ka.

$$(H_3O^+ / \underbrace{H_2O}_{\text{base}}) \quad \text{et} \quad (\underbrace{H_2O}_{\text{acide}} / OH^-)$$

$$(\underbrace{H_2O}_{\text{acide}} / OH^-) \quad \underbrace{H_2O}_{\text{acide}} + H_2O \xrightleftharpoons{Ka = Ke = 10^{-14}} H_3O^+ + OH^- \quad pKa(H_2O / OH^-) = 14$$

$$(H_3O^+ / \underbrace{H_2O}_{\text{base}}) \quad H_3O^+ + H_2O \xrightarrow{Ka = 1} \underbrace{H_2O}_{\text{base}} + H_3O^+ \quad pKa(H_3O^+ / H_2O^-) = 0$$

► La réaction prépondérante

Afin de déterminer la réaction prépondérante qui va avoir lieu en solution, il faut :

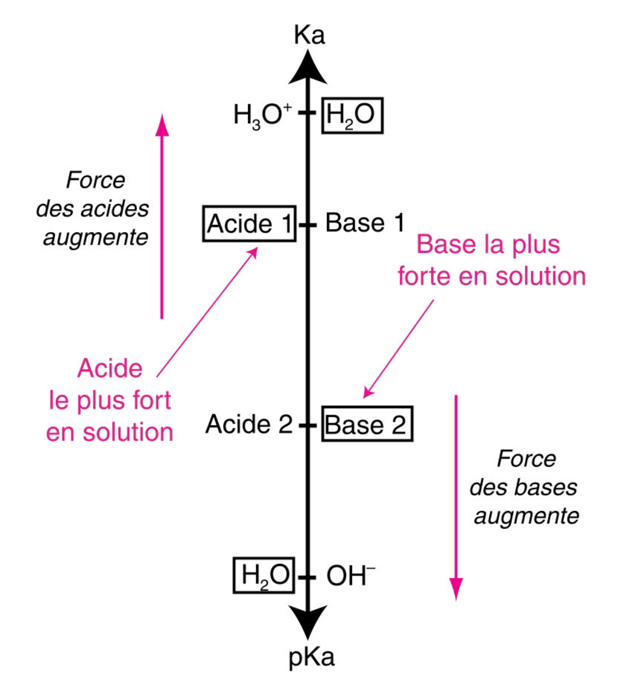
- Identifier les espèces acido-basiques susceptibles d'échanger des protons.
- Déterminer à quels couples (acide/base) ces espèces appartiennent.
- Connaissant leur pKa, placer ces couples sur un axe des pKa.
- Indiquer quelles sont les espèces réellement présentes en solution.
- Déterminer la réaction prépondérante sachant que **l'acide le plus fort va toujours réagir avec la base la plus forte**.
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction prépondérante supposée.

► Situation 1

Dans cette situation, un composé acide (Acide 1) et une base (Base 2) sont en solution. Notons que l'eau doit être considérée comme un réactif potentiel.

La réaction prépondérante prévue entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

$$\text{Acide 1} + \text{Base 2} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} \text{Base 1} + \text{Acide 2}$$



La constante d'équilibre de la réaction prépondérante se calcule à l'aide des pKa des couples acido-basiques mis en jeu.

$$K = \frac{[\text{Base}1]_{eq} \times [\text{Acide}\,2]_{eq}}{[\text{Acide}1]_{eq} \times [\text{Base}\,2]_{eq}}$$

Pour faire apparaître dans cette expression les Ka des couples considérés, on multiplie le dénominateur et le numérateur par $[H_3O^+]$.

$$K = \frac{[\text{Base}1] \times [\text{Acide}\,2]}{[\text{Acide}1] \times [\text{Base}\,2]} \times \underbrace{\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}}_{1}$$

$$= \frac{[\text{Base}1] \times [H_3O^+]}{[\text{Acide}1]} \times \frac{[\text{Acide}\,2]}{[\text{Base}\,2] \times [H_3O^+]}$$

$$= Ka_1 \times \frac{1}{Ka_2}$$

$$= \frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}} = 10^{pKa_2 - pKa_1}$$

► **Situation 2**

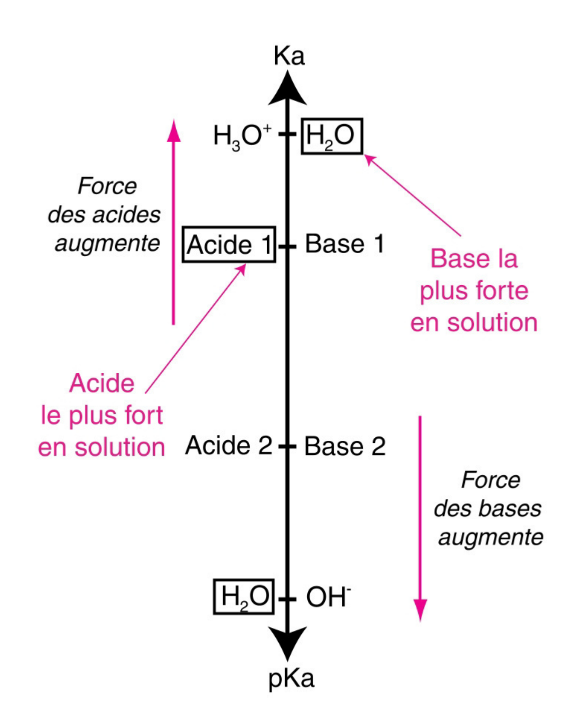
Dans cette situation, seul un composé acide (Acide 1) est présent en solution aqueuse. La base la plus forte est alors l'eau, H_2O.
La réaction prépondérante prévue est :

$$\text{Acide1} + H_2O \xrightleftharpoons{K = Ka} \text{Base1} + H_3O^+$$

Ainsi :

$$K = \frac{[\text{Base1}]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[\text{Acide1}]_{eq}}$$

c'est-à-dire K = Ka



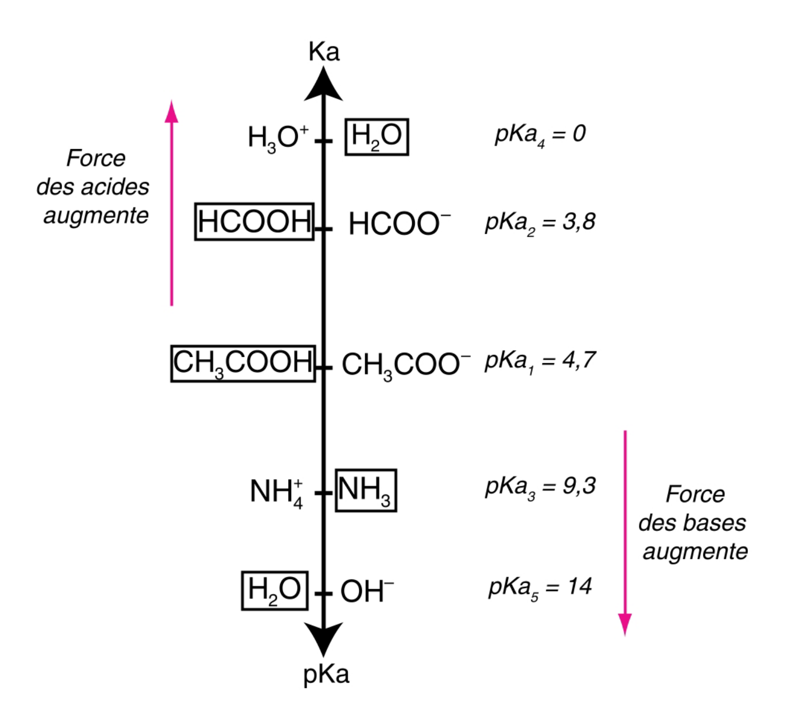
3. EN PRATIQUE…

On mélange de l'acide éthanoïque (CH_3COOH), de l'acide méthanoïque (HCOOH) et de l'ammoniac (NH_3). Le tout est réalisé en solution aqueuse.

Les espèces acido-basiques susceptibles de réagir sont CH_3COOH, HCOOH, NH_3 et H_2O.

On doit considérer les couples acido-basiques suivants et les classer sur un axe des pKa.

(CH_3COOH/CH_3COO^-)	$pKa_1 = 4,7$
($HCOOH/HCOO^-$)	$pKa_2 = 3,8$
(NH_4^+/NH_3)	$pKa_3 = 9,3$
(H_3O^+/H_2O)	$pKa_4 = 0$
(H_2O/HO^-)	$pKa_5 = 14$



La réaction prépondérante attendue consiste en un échange de proton entre l'acide le plus fort présent en solution (HCOOH) et la base la plus forte présente en solution (NH_3).

$$\text{Réaction prépondérante : } \quad HCOOH + NH_3 \overset{K}{\rightleftharpoons} HCOO^- + NH_4^+$$

$$K = \frac{[HCOO^-] \times [NH_4^+]}{[HCOOH] \times [NH_3]}$$

On peut calculer la constante d'équilibre de cette transformation chimique.

$$K = \frac{[HCOO^-] \times [NH_4^+]}{[HCOOH] \times [NH_3]} \times \underbrace{\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}}_{1}$$

$$K = \underbrace{\frac{[HCOO^-] \times [H_3O^+]}{[HCOOH]}}_{Ka_2} \times \underbrace{\frac{[NH_4^+]}{[NH_3] \times [H_3O^+]}}_{\frac{1}{Ka_3}}$$

$$K = Ka_2 \times \frac{1}{Ka_3} = \frac{Ka_2}{Ka_3} = \frac{10^{-pKa_2}}{10^{-pKa_3}} = 10^{pKa_3 - pKa_2}$$

$$K = 10^{9,3 - 3,8}$$
$$= 10^{5,5}$$

La réaction acido-basique prévue peut donc être considérée comme totale ($K >> 10^3$).

14 Diagramme de prédominance d'un couple (acide/base)

1. EN QUELQUES MOTS...

Lorsqu'un acide faible est placé en solution, l'acide (AH) et sa base conjuguée (A^-) sont présents à l'équilibre.

En fonction du pH de la solution, la proportion de la forme acide vis-à-vis de la forme basique va varier (et inversement). Il est donc important de savoir quelle espèce sera majoritaire ou prédominante pour une valeur de pH donnée. On réalise pour cela le **diagramme de prédominance** d'une couple acido-basique.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

À l'équilibre, les concentrations des formes acides et basiques d'un couple acido-basique sont définies par l'expression de la constante d'acidité du couple considéré (Fiche 11).

$$AH + H_2O \underset{}{\overset{Ka}{\rightleftarrows}} A^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

En appliquant la fonction **logarithme décimal** à cette égalité, il est possible de faire apparaître les grandeurs pKa et pH et d'établir une relation liant pH, pKa et les concentrations des espèces acido-basiques.

$$\log(Ka) = \log\left(\frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}\right) = \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) + \log[H_3O^+]$$

$$\underbrace{-\log(Ka)}_{pKa} = -\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \underbrace{- \log[H_3O^+]}_{pH}$$

$$\Rightarrow pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$ *Relation d'Henderson*

On peut alors définir plusieurs valeurs particulières de pH qui informent sur la proportion de AH par rapport à A^-.

- $pH = pKa \Leftrightarrow \log(\frac{[A^-]}{[AH]}) = 0 \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \Rightarrow [A^-] = [AH]$
- $pH > pKa \Leftrightarrow \log(\frac{[A^-]}{[AH]}) > 0 \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > 1 \Rightarrow [A^-] > [AH]$
- $pH < pKa \Leftrightarrow \log(\frac{[A^-]}{[AH]}) < 0 \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \Rightarrow [A^-] < [AH]$
- $pH > pKa + 1 \Leftrightarrow \log(\frac{[A^-]}{[AH]}) > 1 \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > 10 \Rightarrow [A^-] > 10 \times [AH]$

$$\bullet\ pH < pKa - 1 \Leftrightarrow -\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 1 \Leftrightarrow \frac{[AH]}{[A^-]} > 10 \quad \Rightarrow \quad [AH] > 10 \times [A^-]$$

pH=pKa-1 | pH=pKa | pH=pKa+1

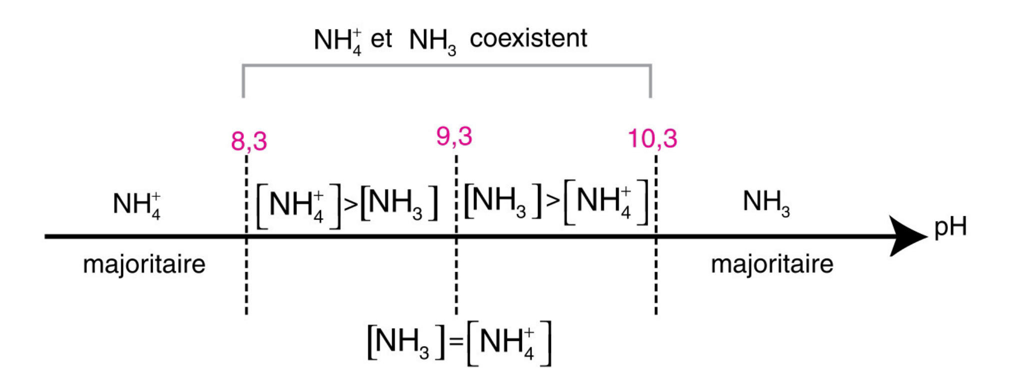
[Acide]>>[Base] | [Acide]>[Base] | [Base]>[Acide] | [Base]>>[Acide] | pH

[Acide]=[Base]

Forme acide prédomine | *Zone de coexistence des formes acide et basique* | *Forme basique prédomine*

3. EN PRATIQUE…

Le pKa du couple (NH_4^+/ NH_3) vaut 9,3. Dans le diagramme de prédominance de ce couple, on peut définir 4 zones de pH particulières et distribuer les espèces. On peut par exemple déduire qu'à pH = 12, NH_3 est l'espèce majoritaire en solution.



15 Le degré de dissociation d'un acide

1. EN QUELQUES MOTS...

En solution aqueuse, un acide (AH) va se dissocier. Une fois le système à l'équilibre, la quantité de base conjuguée formée (A^-) ainsi que la quantité d'ions oxonium produite (H_3O^+) vont être plus ou moins importantes selon que l'acide (AH) est fort ou faible.

Il est donc important de connaître la quantité de chaque espèce chimique présente en solution à l'équilibre, et de déterminer la proportion d'acide qui a été dissocié : **le degré de dissociation noté α** (alpha). Cette grandeur est exprimée sous forme de pourcentage.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Un bilan de matière peut être réalisé lors de la réaction de mise en solution d'un acide (Fiche 8).

	AH +	H_2O $\overset{Ka}{\rightleftharpoons}$	A^- +	H_3O^+
État initial	n_0	excès	0	0
État d'équilibre	$n_0 - \xi_{eq}$	excès	ξ_{eq}	ξ_{eq}

Dans ce cas, on peut exprimer la constante d'acidité de la réaction acido-basique en fonction de la variable d'avancement ξ.

$$Ka = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{\frac{\xi_{eq}}{V} \times \frac{\xi_{eq}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{eq}}{V}} = \frac{(\xi_{eq})^2}{V \times (n_0 - \xi_{eq})}$$

Connaissant la valeur de la constante d'acidité du couple (AH/A^-), on va pouvoir déterminer ξ_{eq}, et ainsi déduire les quantités des différentes espèces présentes à l'équilibre en résolvant une équation mathématique du second degré.

Si l'acide (AH) n'est pas totalement dissocié, le mélange à l'équilibre contient à la fois l'acide non dissocié et sa base conjuguée. On peut écrire la loi de conservation de la matière :

$$[AH]_0 = [AH]_{eq} + [A^-]_{eq}$$

Le **degré de dissociation** de l'acide noté α est défini comme le rapport entre la concentration de la base à l'équilibre et la concentration initiale de l'acide.

$$\alpha(\%) = \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_0} \times 100$$

Le tableau d'avancement exprimé à l'aide des concentrations peut ainsi être établi en fonction de α. Le degré de dissociation est la proportion d'acide qui a été dissocié.

	AH +	**H_2O** $\xrightleftharpoons{Ka}$	**A^-** +	**H_3O^+**
État initial	C_0	excès	0	0
État d'équilibre	$\underbrace{C_0 - C_0\alpha}_{C_0(1-\alpha)}$	excès	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

La constante d'acidité peut alors s'exprimer en fonction du degré de dissociation α.

$$Ka = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{(C_0 \times \alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0 \times \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Connaissant la valeur de Ka, il est possible de déterminer le degré de dissociation de l'acide AH étudié en résolvant une équation de second degré en α^2.

3. EN PRATIQUE…

On réalise une solution d'acide éthanoïque 1 mol.L^{-1}. La constante d'acidité de la réaction acido-basique peut s'exprimer en fonction du degré de dissociation de l'acide éthanoïque.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad pKa = 4,7$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(C_0 \times \alpha)^2}{C_0 \times (1-\alpha)} = \frac{C_0 \times \alpha^2}{(1-\alpha)} = 10^{-4,7}$$

$$\Leftrightarrow C_0 \times \alpha^2 + Ka \times \alpha - Ka = 0$$

La résolution de l'équation précédente mène à **deux solutions**. Seule la solution positive est acceptable. Ainsi : $\alpha = 4,5.10^{-3}$, soit 0,45 %.

Cela signifie que seulement 0,45 % de l'acide apporté en solution va être dissocié. Cela correspond bien au caractère « faible » de l'acide éthanoïque.

16 pH d'une solution contenant un monoacide fort

1. EN QUELQUES MOTS...

Placé en solution aqueuse, un monoacide fort se dissocie totalement (perte d'un proton) pour former sa base conjuguée (A^-) ainsi que des ions oxonium (H_3O^+). Cette transformation chimique est **totale**.

$$AH + H_2O \xrightarrow[\text{totale}]{\text{Réaction}} A^- + H_3O^+$$

Le pH de la solution, fourni à partir de la concentration en ions H_3O^+, est alors directement lié à la concentration initiale de l'acide fort en solution.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

▶ Démonstration de la formule

La réaction de dissociation d'un acide fort étant totale, la quantité de base (A^-) ainsi que la quantité d'ions oxonium (H_3O^+) formées à l'équilibre sont égales à la quantité d'acide initialement apportée en solution, comme le montre le tableau d'avancement suivant :

	AH +	**H_2O** →	**A^-** +	**H_3O^+**
État initial	n_0	excès	0	0
État d'équilibre	0	excès	n_0	n_0

La concentration des ions oxonium présents en solution à l'équilibre est donc égale à la concentration de l'acide (AH) apportée initialement.

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{n_0}{V} = [AH]_0 = C_a$$

Le pH de la solution d'acide fort est donc directement lié à sa concentration initiale C_a (Fiche 12).

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(C_a)$$

▶ Validité de la formule

On suppose que la concentration des ions oxonium (H_3O^+) libérés en solution est strictement égale à la concentration apportée en acide. Toutefois, ces ions vont pouvoir réagir avec les anions hydroxydes (HO^-) issus de l'autoprotolyse de l'eau.
Cette réaction peut donc modifier la concentration réelle des ions oxonium (H_3O^+).

$$H_3O^+ + HO^- \xrightarrow[\text{totale}]{K = 10^{14}} 2H_2O \qquad \text{(Fiche 13)}$$

La concentration en ions oxonium (H_3O^+) sera peu affectée si ceux-ci sont en **large excès** devant les anions hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau. On rappelle que dans l'eau pure, la concentration des ions HO^- est de l'ordre de 10^{-7} mol.L^{-1}.

En pratique, on peut négliger la présence des anions hydroxyde tant qu'ils sont au moins inférieurs d'un facteur 10 aux ions oxonium.

$$[HO^-] < \frac{1}{10}[H_3O^+]$$

On peut donc déterminer un pH « limite » au-delà duquel le raisonnement n'est plus valable.

$$[HO^-] \times [H_3O^+] < \frac{1}{10}[H_3O^+] \times [H_3O^+]$$

$$\Leftrightarrow Ke < \frac{1}{10}[H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{10.Ke} < [H_3O^+]$$

$$\Leftrightarrow pH < 6{,}5$$



Si le résultat de notre calcul mène à une valeur de pH supérieure à 6,5, cela signifie que l'on ne peut pas utiliser la formule établie. Il est alors indispensable de tenir compte des ions apportés par la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

3. EN PRATIQUE…

On considère une solution d'acide chlorhydrique (H^+, Cl^-) qui est un acide fort, et dont la concentration apportée en solution est égale à $C_a = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

À l'équilibre :

$$[H_3O^+] = C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH de la solution vaut :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(C_a) = -\log(10^{-2}) = 2$$

Comme vu précédemment, la formule utilisée n'est pas valable pour tous les domaines de concentration.

Vérifions que le raisonnement est valable en comparant les quantités d'ions hydroxyde et oxonium.

$$\frac{1}{10}[H_3O^+] = 0{,}1 \times 10^{-2} = 10^{-3} >> [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

Aussi, la valeur calculée du pH est bien inférieure à 6,5.

17 pH d'une solution contenant un monoacide faible

1. EN QUELQUES MOTS…

En solution aqueuse, un monoacide faible se dissocie partiellement. Vont donc coexister en solution l'acide (AH), sa base conjuguée (A^-) et des ions oxonium (H_3O^+).

$$AH + H_2O \underset{}{\overset{Ka}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

Le pH de la solution va dépendre de la quantité d'ions oxonium présents en solution lorsque le système est à l'équilibre, donc de la quantité d'acide dissocié.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

▶ Démonstration de la formule

Afin d'obtenir l'expression du pH d'une solution contenant un monoacide faible, suivons la méthode ci-après :

1) On exprime la conservation de l'acide au cours de la transformation chimique.

$$\underbrace{[AH]_0}_{\text{apporté}} = C_0 = [A^-] + \underbrace{[AH]}_{\text{non dissocié}} \qquad \textit{Conservation de la matière}$$

2) On fait apparaître le lien qui existe entre les concentrations des différentes espèces à l'aide de la constante d'équilibre de la transformation acido-basique.

$$Ka = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

3) On tient compte des ions oxonium apportés par l'autoprotolyse de l'eau.

$$2H_2O \overset{Ke}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + HO^- \qquad Ke = [HO^-] \times [H_3O^+]$$

4) On établit une dernière relation sachant que le milieu réactionnel est constamment **électriquement neutre**.

$$[H_3O^+] = [A^-] + [HO^-] \qquad \textit{Électroneutralité}$$

Ces 4 relations posées, il est possible de simplifier le problème en déterminant les espèces qui sont majoritaires par rapport aux autres.

- **Simplification n° 1 : le milieu est acide**

  Un acide a été mis en solution. La solution est donc acide, et les ions hydroxydes (HO^-) sont donc quasiment inexistants.

$$[H_3O^+] = [A^-] + \underbrace{[HO^-]}_{\varepsilon} \Rightarrow [H_3O^+] \approx [A^-]$$

L'expression de Ka devient : $K_a \approx \dfrac{[H_3O^+] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \dfrac{[H_3O^+]^2}{[AH]}$

- **Simplification n° 2 : l'acide est faible**

L'acide considéré est faible, donc très peu dissocié. À l'équilibre, le mélange contient plus d'acide non dissocié que de base conjuguée.

$$[A^-]_{eq} << [AH]_{eq}$$

La relation de conservation de la matière devient :

$$[AH]_0 = C_0 = [AH] \Leftrightarrow [AH] \approx C_0$$

L'expression de la constante d'acidité peut à nouveau être simplifiée :

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0}$$

ainsi $\boxed{pH = -\log[H_3O^+] = \frac{1}{2}(pKa - \log C_0)}$

▶ **Validité de la formule**

On a supposé que $[A^-] << [HA]$, ce qui est considéré comme vrai si :

$$[A^-] < \frac{1}{10}[AH] \Leftrightarrow \log\frac{[A^-]}{[AH]} < -1$$

En reprenant la relation d'Henderson, on trouve la condition suivante (Fiche 14) :

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \Rightarrow pH < pKa - 1$$

3. EN PRATIQUE…

On considère une solution d'acide méthanoïque (HCOOH), acide faible de pKa = 3,8. La concentration apportée en solution est égale à $C_a = 10^{-1}$ mol.L^{-1}

$$\text{Le pH vaut : } pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_0) = \frac{1}{2}(3{,}8 - \log(10^{-1})) = 2{,}4$$

La formule peut être appliquée car le pH calculé (égal à 2,4) est bien inférieur à pKa – 1 (qui vaut 2,8).

18 pH d'une solution contenant une monobase forte

1. EN QUELQUES MOTS...

Placée en solution aqueuse, une monobase forte (notée B) se protonne totalement pour donner naissance à son acide conjugué (noté BH^+) ainsi qu'à des ions hydroxyde (HO^-). Cette transformation chimique est **totale**. Le proton accepté par la base provient d'une molécule d'eau.

$$B + H_2O \xrightarrow[\text{totale}]{\text{Réaction}} BH^+ + HO^-$$

Connaissant la concentration des ions hydroxyde présents à l'équilibre, on peut déduire la concentration des ions oxonium et ainsi le pH de la solution.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

▶ Démonstration de la formule

La réaction de protonation d'une base forte étant totale, la quantité d'acide conjugué (BH^+) ainsi que la quantité d'ions hydroxyde (HO^-) formées à l'équilibre sont égales à la quantité de base initialement apportée en solution, comme le montre le tableau d'avancement suivant :

	B +	**H_2O** →	**BH^+** +	**HO^-**
État initial	n_0	excès	0	0
État d'équilibre	0	excès	n_0	n_0

La concentration des ions hydroxyde présents en solution à l'équilibre est donc égale à la concentration de la base (B) apportée initialement.

$$[HO^-]_{eq} = \frac{n_0}{V} = [B]_0 = C_b$$

Le produit ionique de l'eau permet de déterminer la concentration des ions oxonium (H_3O^+) lorsque l'on connaît celle des ions hydroxyde (Fiche 13).

$$Ke = [H_3O^+] \times [HO^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke}{[HO^-]}$$

Or le pH d'une solution est directement lié à la concentration en ions oxonium (Fiche 12).

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

On peut donc en déduire le pH d'une solution contenant une base forte.

$$pH = -\log\left(\frac{Ke}{[HO^-]}\right)$$

$$pH = -\log\left(\frac{10^{-14}}{C_0}\right) = -\log(10^{-14}) + \log(C_b)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log(C_b)}$$

Le pH d'une solution contenant une monobase forte est donc directement lié à la concentration de la base apportée en solution.

► **Validité de la formule**

La concentration des ions hydroxyde est égale à C_b si l'on suppose que la concentration en ions H_3O^+ issus de l'autoprotolyse de l'eau est très **faible** devant celle en anions OH^- (Fiche 13).

Dans ce cas, la réaction suivante ne modifie quasiment pas la concentration des ions hydroxyde apportés par la base forte.

$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$$

En pratique, on peut négliger la présence des ions oxonium tant que ces derniers sont bien inférieurs (d'un facteur 10) aux ions hydroxyde.

$$[H_3O^+] < \frac{1}{10}[HO^-]$$

On peut donc déterminer un pH « limite » en deçà duquel le raisonnement n'est plus valable.

$$[H_3O^+] \times [H_3O^+] < \frac{1}{10} \underbrace{[HO^-] \times [H_3O^+]}_{Ke=10^{-14}}$$

$$[H_3O^+]^2 < \frac{1}{10} \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] < \sqrt{10^{-15}}$$

$$\underbrace{-\log[H_3O^+]}_{pH} > -\log(\underbrace{\sqrt{10^{-15}}}_{10^{-7,5}}) \quad \Rightarrow pH > 7,5$$

3. EN PRATIQUE…

On considère une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) qui est une base forte, et dont la concentration apportée en solution est égale à $C_b = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Le pH de la solution vaut : $pH = 14 + \log C_b = 14 + \log(10^{-2}) = 14 - 2 = 12$

On peut appliquer la formule précédente car la valeur calculée du pH est bien supérieure à 7,5.

19 pH d'une solution contenant une monobase faible

1. EN QUELQUES MOTS…

En solution aqueuse, une monobase faible se protonne partiellement. Vont donc coexister en solution la base (B), son acide conjugué (BH^+) et des ions hydroxyde (HO^-).

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + HO^-$$

Le pH de la solution va dépendre de la quantité d'ions hydroxyde présents en solution lorsque le système est à l'équilibre, donc de la quantité de base protonnée.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

▶ Démonstration de la formule

L'expression du pH d'une solution contenant une monobase faible s'obtient en posant 4 relations.

1) Conservation de la matière au cours de la transformation chimique.

$$\underbrace{[B]_0}_{\text{apporté}} = C_0 = [BH^+]_{eq} + \underbrace{[B]_{eq}}_{\text{non protonnée}} \qquad \textit{Conservation de la matière}$$

2) Les concentrations des différentes espèces sont liées par la constante d'équilibre du couple acido-basique (BH^+/B).

$$BH^+ + H_2O \xrightleftharpoons{Ka} B + H_3O^+ \qquad Ka = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

3) Des ions hydroxyde étant apportés par l'autoprotolyse de l'eau, il faut tenir compte de ce deuxième équilibre chimique.

$$2H_2O \xrightleftharpoons{Ke} H_3O^+ + HO^- \qquad Ke = [HO^-] \times [H_3O^+]$$

4) Le milieu réactionnel doit constamment rester **électriquement neutre**. On établit donc la relation suivante :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [HO^-] \qquad \textit{Électroneutralité}$$

Le problème peut être simplifié en déterminant les espèces qui sont majoritaires par rapport aux autres.

- **Simplification n° 1 : le milieu est basique**

  Une base a été placée en solution. La solution est donc basique, et les ions oxonium (H_3O^+) sont donc quasiment inexistants.

$$\underbrace{[H_3O^+]}_{\varepsilon} + [BH^+] = [OH^-] \Rightarrow [BH^+] \approx [OH^-]$$

L'expression de Ka devient : $Ka \approx \dfrac{[B] \times [H_3O^+]}{[OH^-]}$

- **Simplification n° 2 : la base est faible**

  La base considérée est faible, donc très peu protonnée. À l'équilibre, le mélange contient plus de base non protonnée que d'acide conjugué.

$$[BH^+] << [B] \Rightarrow [B]_0 = C_0 = [BH^+] + [B] \Leftrightarrow [B] \approx C_0$$

L'expression de la constante d'acidité peut donc être simplifiée :

$$Ka \approx \frac{[B]\times[H_3O^+]}{[HO^-]} \approx \frac{C_0\,[H_3O^+]}{[HO^-]}$$

$$Ka = \frac{C_0\,[H_3O^+]}{[HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{C_0\,[H_3O^+]^2}{Ke}$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ka.Ke}{C_0}}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log C_0)}$$

▶ **Validité de la formule**

On a supposé que $[BH^+] << [B]$, ce qui est considéré comme vrai si :

$$[BH^+] < \frac{1}{10}[B] \Leftrightarrow \log\frac{[B]}{[BH^+]} > 1$$

En reprenant la relation d'Henderson, on trouve la condition suivante :

$$pH = pKa + \log(\frac{[B]}{[BH^+]}) \Rightarrow pH > pKa + 1$$

3. EN PRATIQUE...

On considère une solution d'ammoniac (NH_3) qui est une base faible (pKa = 9,3). La concentration apportée en solution est égale à $C_0 = 10^{-1}$ mol.L^{-1}.

Le pH vaut : $pH = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log C_0) = \frac{1}{2}(9,3 + 14 - 1) = 11,1$

La formule peut être appliquée car le pH calculé (égal à 11,1) est bien supérieur à pKa + 1 (qui vaut 10,3).

20 Ampholyte et pH d'un mélange amphotère

1. EN QUELQUES MOTS…

Une espèce chimique qui peut à la fois jouer le rôle d'acide ou de base est un **ampholyte**. Aussi nommée **amphotère,** cette espèce chimique va ainsi appartenir à deux couples acido-basiques et sera capable de céder ou d'accepter un proton.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un ampholyte (AH^-) appartient à deux couples acido-basiques.

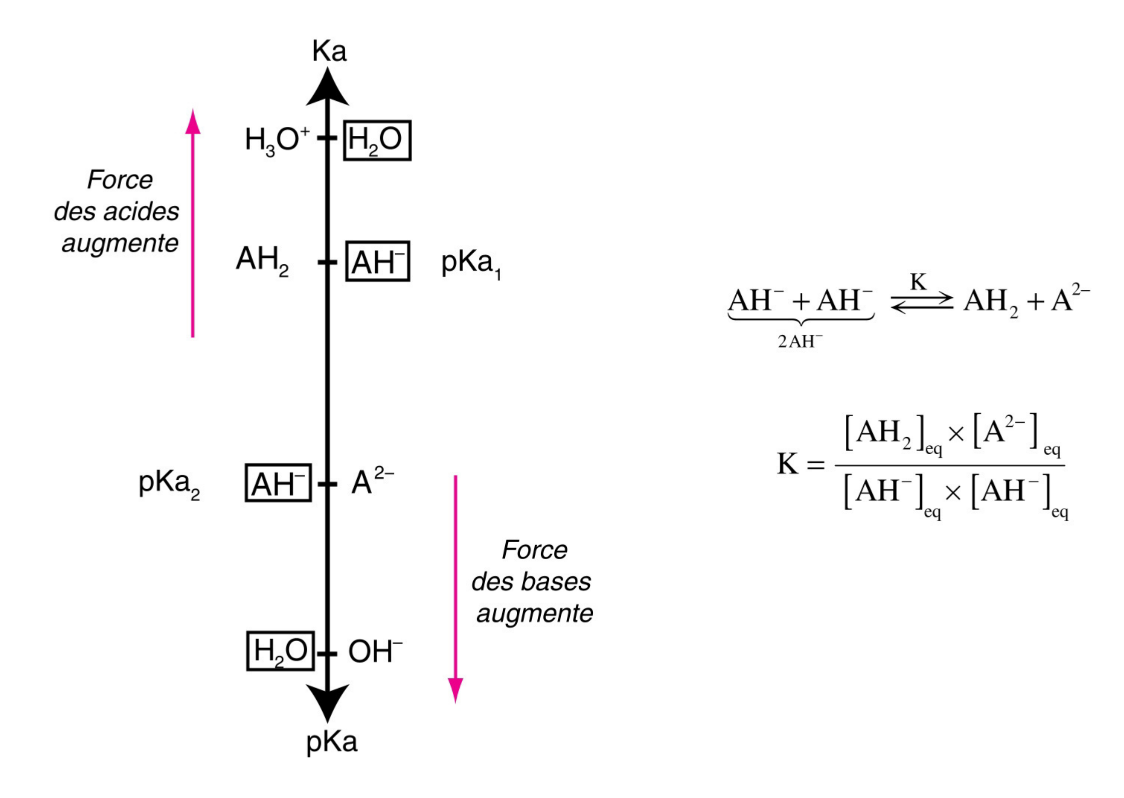
$$(AH_2 / \underbrace{AH^-}_{\text{base}}) \quad \text{et} \quad (\underbrace{AH^-}_{\text{acide}} / A^{2-})$$

Placé en solution, un composé amphotère va pouvoir se comporter comme un acide ou comme une base.

$$\underbrace{AH^-}_{\text{acide}} + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

$$\underbrace{AH^-}_{\text{base}} + H_2O \rightleftharpoons AH_2 + OH^-$$

La réaction prépondérante attendue est la suivante, sachant que le composé amphotère est à la fois l'acide le plus fort en solution, et la base la plus forte :



$$\underbrace{AH^- + AH^-}_{2AH^-} \overset{K}{\rightleftharpoons} AH_2 + A^{2-}$$

$$K = \frac{[AH_2]_{eq} \times [A^{2-}]_{eq}}{[AH^-]_{eq} \times [AH^-]_{eq}}$$

Le produit de Ka_1 et de Ka_2 permet de faire apparaître la concentration des ions oxonium.

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[AH^-]\,[H_3O^+]}{[AH_2]} \times \frac{[A^{2-}]\,[H_3O^+]}{[AH^-]} = [H_3O^+]^2 \times \underbrace{\frac{[A^{2-}]}{[AH_2]}}_{1}$$

De plus, à l'équilibre, l'équation bilan de la réaction nous dit que $[A^{2-}] = [AH_2]$.

$$Ka_1 \times Ka_2 = [H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{Ka_1 \times Ka_2} = [H_3O^+]$$

$$\Leftrightarrow -\log(\sqrt{Ka_1 \times Ka_2}) = -\log [H_3O^+]$$

$$\boxed{\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)}$$



Le pH d'une solution contenant un ampholyte ne dépend pas de la concentration de cette espèce.

3. EN PRATIQUE…

L'eau est un composé amphotère qui appartient à deux couples acido-basiques.

$pKa\ (H_3O^+/H_2O) = 0$ $\qquad$ $pKa\ (H_2O\ /HO^-) = 14$

Le pH théorique de l'eau pure vaut donc :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = \frac{1}{2}(14 + 0) = 7$$

Le même résultat peut être obtenu à l'aide de l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

	$2\,H_2O$	$\overset{Ke = 10^{-14}}{\rightleftharpoons}$ H_3O^+	$+ HO^-$
État d'équilibre		C	C

À l'équilibre, les concentrations en ions hydroxyde et oxonium sont égales : $[H_3O^+] = [HO^-] = C$

$$Ke = [H_3O^+] \times [HO^-] = C \times C = C^2$$

$$\Rightarrow C = \sqrt{Ke} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

et le pH de l'eau pure vaut :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(C) = -\log(10^{-7}) = 7$$

21 Oxydant, réducteur et couple redox

1. EN QUELQUES MOTS...

Certaines transformations chimiques mettent en jeu un échange d'électrons. Ce sont des réactions d'oxydoréduction ou transformations redox. Dans une telle transformation, une espèce chimique va céder un ou plusieurs électrons tandis qu'une autre va capter ces électrons. Ces deux espèces vont former **un couple redox**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Définitions

Une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons est un **oxydant**.

Une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons est un **réducteur**.

$$\text{Oxydant} + \text{“électrons”} \rightleftharpoons \text{Réducteur}$$

$$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$$

Selon le sens de l'équilibre redox envisagé, la réaction va être qualifiée d'**oxydation** ou de **réduction**.

$$\text{Ox} + n\text{e}^- \underset{\text{Oxydation}}{\overset{\text{Réduction}}{\rightleftharpoons}} \text{Red}$$

Dans cette **demi-équation redox**, la réduction correspond à **gain** d'électrons, tandis que l'oxydation correspond à une **perte** d'électrons.

Les deux espèces qui échangent des électrons au cours de cette transformation forment un couple redox noté :

(**Oxydant** / **Réducteur**)

b) Équilibrer une demi-équation redox

Un grand nombre de couples redox sont formés d'espèces chimiques qui ne contiennent qu'un seul type d'atomes. Équilibrer la demi-équation redox se résumera à vérifier la **conservation de la matière**, et ensuite à ajuster le nombre d'électrons échangés.

$$(M^{n+} / M) \qquad M^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons M$$

Dans le cas où les espèces chimiques qui composent le couple contiennent les éléments **oxygène** et **hydrogène**, il faudra faire intervenir de l'eau (H_2O) et des protons (H^+) afin de pouvoir équilibrer la demi-équation redox.

$$\text{Ox} + n\text{e}^- + yH^+ \rightleftharpoons \text{Red} + zH_2O$$

3. EN PRATIQUE…

Dans l'écriture de chaque couple redox, l'espèce qui joue le rôle d'oxydant apparaît à gauche.

$$(\underbrace{Ag^+}_{\text{oxydant}} / \underbrace{Ag}_{\text{réducteur}}) \quad (\underbrace{Cu^{2+}}_{\text{oxydant}} / \underbrace{Cu}_{\text{réducteur}}) \quad (\underbrace{Cl_2}_{\text{oxydant}} / \underbrace{Cl^-}_{\text{réducteur}})$$



Dans certains cas, une espèce qui appartient à deux couples redox (Fe^{2+} par exemple) peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

$$(Fe^{3+} / Fe^{2+}) \quad (Fe^{2+} / Fe)$$

Si on considère le couple redox (Ag^+/Ag), l'ion argent (I) joue le rôle d'oxydant et l'argent métallique joue le rôle de réducteur. La demi-équation associée s'écrit :

$$\underbrace{Ag^+}_{\text{oxydant}} + 1e^- \underset{\text{Oxydation}}{\overset{\text{Réduction}}{\rightleftharpoons}} \underbrace{Ag}_{\text{réducteur}}$$

Dans le cas de la transformation du cuivre en ions cuivre (II), le couple redox mis en jeu est (Cu^{2+}/Cu) et la demi-équation redox associée est :

$$\underbrace{Cu}_{\text{réducteur}} \underset{\text{Réduction}}{\overset{\text{Oxydation}}{\rightleftharpoons}} \underbrace{Cu^{2+}}_{\text{oxydant}} + 2e^-$$

Dans le couple redox (MnO_4^- / Mn^{2+}), les deux espèces ne diffèrent pas uniquement par leur charge, mais aussi par les atomes qui les constituent. La demi-équation redox associée à ce couple doit être équilibrée en termes d'espèces chimiques dans un premier temps, puis ensuite en termes de charges.

$$\underbrace{MnO_4^-}_{\text{oxydant}} + ne^- \rightleftharpoons \underbrace{Mn^{2+}}_{\text{réducteur}}$$

L'**oxygène** est apporté par l'eau, le solvant présent en solution

L'**hydrogène** est apporté par des protons (H^+) si l'on est en milieu acide.

$$MnO_4^- + ne^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + ne^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

22 Équilibrer le bilan d'une transformation redox

1. EN QUELQUES MOTS…

Lors d'une transformation redox, des espèces chimiques vont **échanger des électrons**. Chaque espèce engagée dans la réaction est alors **oxydée** ou **réduite**, afin de donner naissance à sa **forme conjuguée**. Appartenant à deux couples redox, les composés vont donc devoir échanger le même nombre d'électrons.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Deux espèces redox susceptibles de réagir entre elles appartiennent à deux couples redox distincts.

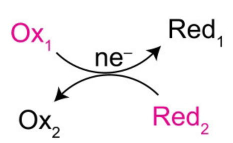
$$(Ox_1 / Red_1) \qquad (Ox_2 / Red_2)$$

Les espèces redox qui forment un couple sont liées entre elles par l'échange d'un certain nombre d'électrons « n_1 » et « n_2 ».

$$(Ox_1 / Red_1) \qquad Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1$$

$$(Ox_2 / Red_2) \qquad Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-$$

Dans certains cas, il faudra faire intervenir des protons et des molécules d'eau afin d'équilibrer les demi-équations redox les plus complexes (Fiche 21).
Toutefois en solution, le même nombre d'électrons « n » devra être échangé entre l'oxydant et le réducteur qui sont censés réagir.



La transformation redox globale revient donc à faire la **somme des deux demi-équations redox**, l'une dans le sens de l'oxydation et l'autre dans le sens de la réduction, en veillant à ce que le nombre d'électrons mis en jeu soit le même.
Pour ce faire, chaque demi-équation redox va être multipliée par un nombre entier tel que les électrons n'apparaissent plus dans le bilan global de la transformation redox.

$$Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1) \times n_2 \Leftrightarrow n_2 Ox_1 + n_2 n_1 e^- \rightleftharpoons n_2 Red_1$$

$$Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-) \times n_1 \Leftrightarrow n_1 Red_2 \rightleftharpoons n_1 Ox_2 + n_1 n_2 e^-$$

Le terme en « $n_1n_2e^-$ » peut donc être simplifié dans l'équation-bilan de la transformation redox.

$$\left.\begin{array}{l} n_2\,Ox_1 + n_2\,n_1\,e^- \rightleftharpoons n_2\,Red_1 \\ n_1\,Red_2 \rightleftharpoons n_1\,Ox_2 + n_1\,n_2\,e^- \end{array}\right\} \textit{somme}$$

$$n_2\,Ox_1 + \cancel{n_2 n_1 e^-} + n_1\,Red_2 = n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2 + \cancel{n_1 n_2 e^-}$$

$$n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2 = n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2$$

L'équation finale ne fait alors plus apparaître d'électrons.

3. EN PRATIQUE…

On considère la réaction qui a lieu entre des ions argent (I) et du cuivre métallique. Chaque couple redox permet d'écrire une demi-équation redox.

$$(Ag^+ / Ag) \quad Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$$

$$(Cu^{2+} / Cu) \quad Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

La transformation redox globale met en jeu le même nombre d'électrons.

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag \quad) \times 2$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-) \times 1$$

$$2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{2+}$$

Si l'on considère maintenant une réaction entre l'argent métallique et des ions permanganate, le bilan fait intervenir de l'eau et des protons.

$$(MnO_4^- / Mn^{2+}) \qquad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \;) \times 1$$

$$(Ag^+ / Ag) \qquad Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^-) \times 5$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Ag = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Ag^+$$

23 Nombre d'oxydation et état d'oxydation d'une espèce

1. EN QUELQUES MOTS…

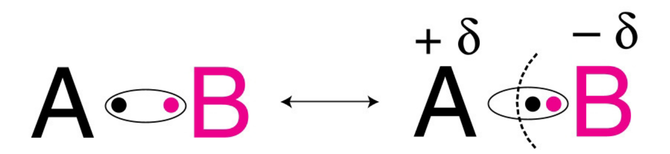
Lors de transformations redox, certains composés chimiques vont céder des électrons tandis que d'autres vont en gagner. Afin de déterminer quelles espèces jouent le rôle d'**oxydant** ou de **réducteur**, il va être nécessaire de déterminer leur **état d'oxydation**.

On va donc assigner à chaque élément chimique qui compose un édifice (ions, molécules, complexes…) un **nombre d'oxydation** qui est un entier noté en chiffres romains.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Au sein d'un édifice atomique, certains éléments vont avoir tendance à attirer les électrons mis en jeu dans les liaisons covalentes. On parle d'**électronégativité** (Fiche 42).

En conséquence, les éléments qui « attirent » les électrons vont porter des **charges partielles** négatives (-δ), tandis que les autres vont porter des charges partielles positives (+δ).



Dans la molécule précédente, l'élément A (moins électronégatif que B) qui est déficitaire d'un électron est à l'état d'oxydation **+ I** tandis que le nombre d'oxydation de l'élément B qui « gagne » un électron est – **I**.

Le nombre d'oxydation d'une **espèce monoatomique** non chargée vaut zéro.

$$A \Rightarrow n.o.(A) = 0$$

Le nombre d'oxydation d'un **ion monoatomique** est égal à la charge de l'ion.

$$A^{n+} \Rightarrow n.o.(A) = +n$$

Dans un **édifice polyatomique chargé**, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge globale portée par l'édifice.

$$A_yB_zC^{n+} \Rightarrow y \times n.o.(A) + z \times n.o.(B) + n.o.(C) = +n$$

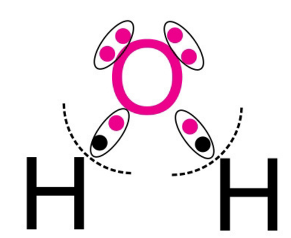
En général, les états d'oxydation de l'hydrogène et de l'oxygène sont connus et considérés comme constants. L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, une charge fictive négative va apparaître sur l'oxygène. (Notons que quelques exceptions existent pour les hydrures et les ponts peroxo).

Dans la molécule d'eau, deux électrons supplémentaires sont délocalisés vers l'oxygène : il possède donc deux charges négatives de plus par rapport à sa configuration initiale.

$$n.o.(O) = -II$$

Au contraire, l'hydrogène « cède » son électron. Il a donc un déficit d'une charge négative.

$$n.o.(H) = +I$$





Dans un couple redox, l'espèce qui joue le rôle d'oxydant aura le nombre d'oxydation le plus élevé (on compare l'élément chimique commun).

3. EN PRATIQUE…

L'ion cuivre (II) et le cuivre métallique forment un couple redox. Dans l'ion cuivre, l'état d'oxydation de l'élément cuivre est + II. Le nombre d'oxydation du cuivre métallique vaut zéro.

$$Cu^{2+} \rightarrow \text{n.o.}(Cu) = +II \qquad Cu \rightarrow \text{n.o.}(Cu) = 0$$

$$(\underbrace{Cu^{2+}}_{\text{oxydant}} / \underbrace{Cu}_{\text{réducteur}})$$

On considère le couple redox (MnO_4^- / Mn^{2+}). L'élément commun à ces deux édifices chimiques est le manganèse (Mn) dont on peut déterminer le nombre d'oxydation.

$$Mn^{2+} \rightarrow \text{n.o.}(Mn) = +II$$

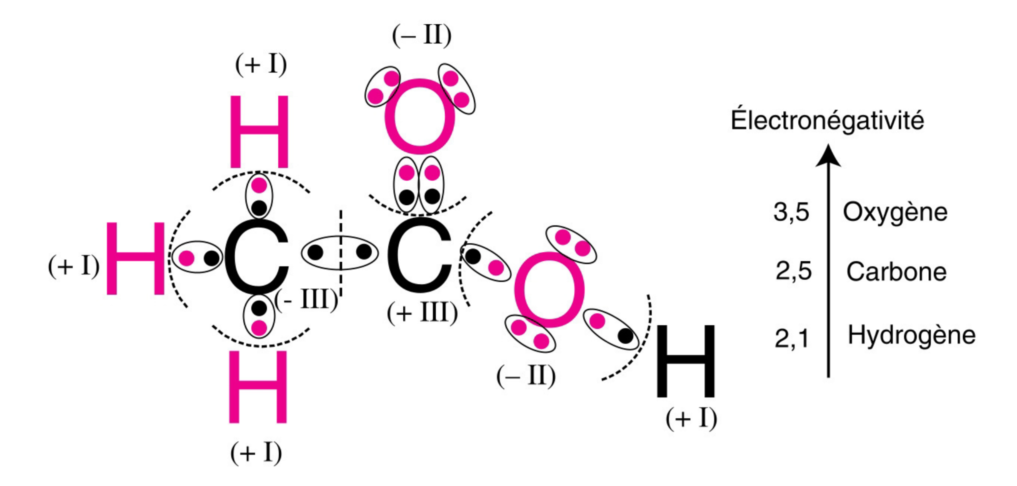
$$MnO_4^- \rightarrow \text{n.o.}(Mn) + 4 \times \text{n.o.}(O) = -I$$

$$\text{n.o.}(Mn) = -I - 4 \times \text{n.o.}(O)$$

$$\text{n.o.}(Mn) = -I - 4 \times (-II) = +VII$$

L'ion permanganate (MnO_4^-) joue bien le rôle d'oxydant dans le couple redox considéré car le manganèse y est à l'état d'oxydation le plus élevé.

Pour les composés organiques, on pourra déterminer l'état d'oxydation de chaque entité en raisonnant sur les électronégativités et donc sur les délocalisations des électrons.



24 Potentiel d'équilibre d'un couple redox

1. EN QUELQUES MOTS…

Deux espèces chimiques qui appartiennent à un couple redox sont susceptibles d'échanger des électrons par l'intermédiaire d'une électrode immergée dans la solution. Lorsque le système est à l'équilibre, les concentrations des formes oxydées et réduites sont fixées. Il est alors possible de définir pour le système un **potentiel d'équilibre** (l'unité est le volt) dont la valeur est calculable grâce à la **relation de Nernst** (physicien et chimiste allemand, 1864-1941).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Pour un couple redox (Ox/Red), on peut associer une demi-équation redox.

$$\alpha\,\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \beta\,\mathrm{Red}$$

La **relation de Nernst** permet de déterminer le potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red).

$$E_{eq}(\mathrm{Ox/Red}) = E°(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(\mathrm{Ox})^{\alpha}}{a(\mathrm{Red})^{\beta}}$$

$$= E°(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{a(\mathrm{Ox})^{\alpha}}{a(\mathrm{Red})^{\beta}} \quad (\text{si } T = 298 \text{ K})$$

Cette relation tient compte des activités de l'oxydant et du réducteur, de la température et du nombre d'électrons échangés. Par commodité de calcul, le logarithme népérien (ln) est souvent transformé à 25 °C en logarithme décimal (log).

R est la constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

F est la constante de Faraday (96 500 $C.mol^{-1}$).

T est la température du milieu exprimée en Kelvin (0 °C = 273 K).

En fonction de l'état physique des espèces chimiques (solide, liquide ou gaz), les activités seront assimilées à des concentrations molaires ou à des pressions (Fiche 60).

Dans le cas où la demi-équation redox fait intervenir des protons, il faudra les faire apparaître dans l'expression de la relation de Nernst.

$$\alpha\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- + m\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \beta\mathrm{Red} + y\mathrm{H_2O}$$

$$E_{eq}(\mathrm{Ox/Red}) = E°(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{a(\mathrm{Ox})^{\alpha}\times a(\mathrm{H}^+)^{m}}{a(\mathrm{Red})^{\beta}}$$



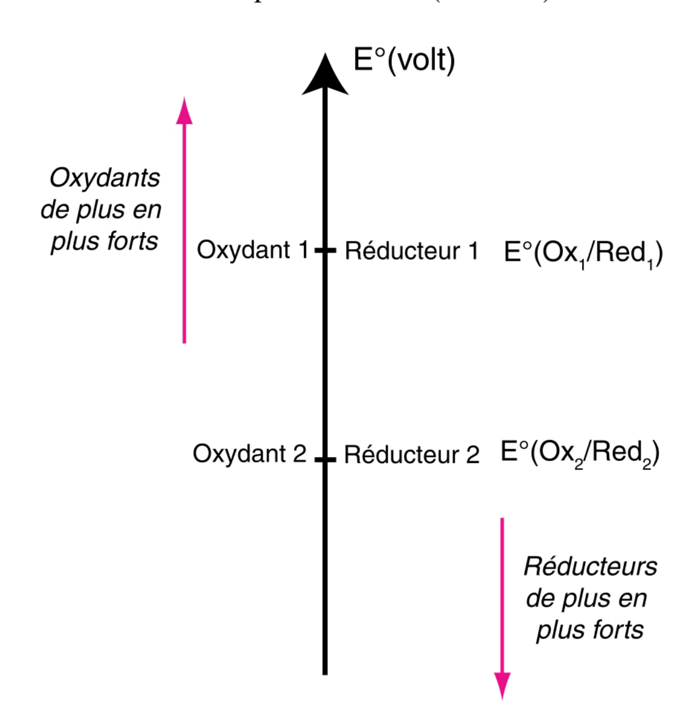
On remarque alors que le potentiel d'un couple redox peut aussi dépendre de la **quantité de protons** présents en solution, donc du **pH de la solution**.

Afin de pouvoir comparer les différents couples redox en fonction de leur potentiel, il faut définir des **conditions standard** qui ne dépendent pas de la composition de la solution étudiée :

- La concentration des espèces est égale à 1 mol.L^{-1}.
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
- Le pH est égal à 0, soit une concentration en protons égale à 1 mol.L^{-1}

Dans ce cas, on définit le **potentiel standard** associé à un couple redox : E°(Ox/Red)

Il va alors être possible de classer les couples redox en fonction de leur potentiel standard, et de comparer la force relative des différents oxydants et réducteurs.
Dans le cas présent, l'**oxydant le plus fort** est **Ox_1** et le **réducteur le plus fort** est **Red_2**.



3. EN PRATIQUE…

À 25 °C on plonge une lame de cuivre dans une solution contenant des ions cuivre (II) à la concentration 1,0.10^{-1} mol.L^{-1}. Le couple redox à considérer est (Cu^{2+}/Cu) et la demi-équation redox associée est :

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$$

On détermine le potentiel d'équilibre de ce couple à l'aide de la relation de Nernst. Le cuivre étant solide, son activité est égale à 1 (Fiche 60).

$$E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) = E°(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2}\log(10^{-1}) = 0,31V$$

Dans le cas du couple (MnO_4^- / Mn^{2+}), des protons apparaissent dans l'expression du potentiel d'équilibre.

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_{eq}(MnO_4^- / Mn^{2+}) = E°(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0,059}{5}\log\frac{[MnO_4^-]^1 \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

25 Sens d'évolution d'une transformation redox

1. EN QUELQUES MOTS…

Au cours d'une transformation redox, un oxydant et un réducteur vont échanger des électrons. La question est de savoir quelle est l'espèce oxydante présente dans le milieu réactionnel qui va réagir avec une autre espèce réductrice. Il va donc être essentiel de prévoir la réaction redox qui va avoir lieu.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Lors d'une transformation redox qui met en jeu deux couples redox, Ox_1 est réduit pour former Red_1. Les électrons nécessaires à cette transformation proviennent de l'oxydation simultanée de Red_2 en Ox_2.

Ox₁ → Red₁ ; Red₂ → Ox₂ ; électrons

$$Ox_1 + n_1e^- \rightleftharpoons Red_1 \;)\times n_2$$

$$Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2e^- \;)\times n_1$$

$$n_2Ox_1 + n_1\,Red_2 \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} n_2\,Red_1 + n_1Ox_2$$

Afin de connaître la faisabilité de la transformation redox globale, il faut connaître la valeur de sa **constante d'équilibre K**.

Comme dans le cas d'une pile électrochimique, le système est à l'équilibre lorsque les potentiels de chaque couple sont égaux (la pile ne débite plus car la différence de potentiel est alors nulle) (Fiche 24).

$$E_{eq}(Ox_1/Red_1) = E_{eq}(Ox_2/Red_2)$$

$$E°(Ox_1/Red_1) + \frac{0,059}{n_1}\log\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)} = E°(Ox_2/Red_2) + \frac{0,059}{n_2}\log\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)}$$

Il est possible de faire apparaître l'expression de la constante d'équilibre de la transformation redox dans l'égalité précédente.

$$K = \frac{a(Ox_2)^{n_1}\times a(Red_1)^{n_2}}{a(Ox_1)^{n_2}\times a(Red_2)^{n_1}}$$

$$E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2) = \frac{0,059}{n_2}\log\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)} - \frac{0,059}{n_1}\log\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}$$

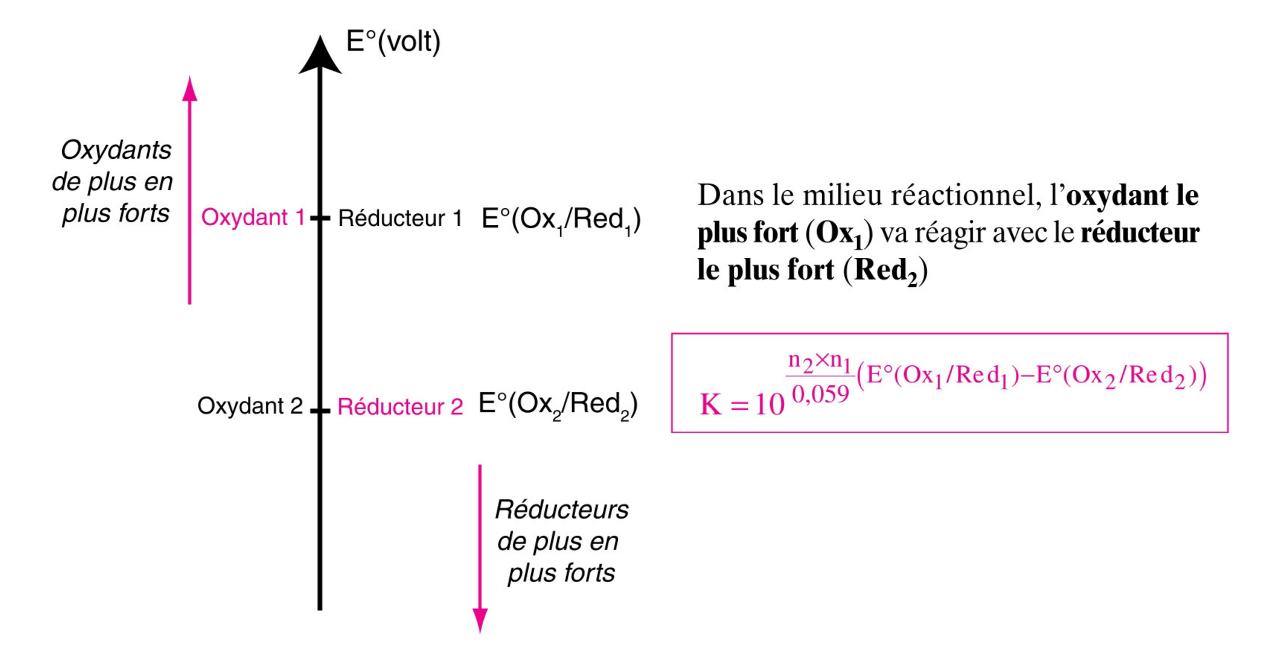
$$E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2) = \frac{0,059}{n_2\times n_1}\log\frac{a(Ox_2)^{n_1}}{a(Red_2)^{n_1}} - \frac{0,059}{n_1\times n_2}\log\frac{a(Ox_1)^{n_2}}{a(Red_1)^{n_2}}$$

$$E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2) = \frac{0,059}{n_2 \times n_1} \log \underbrace{\frac{a(Ox_2)^{n_1} \times a(Red_1)^{n_2}}{a(Ox_1)^{n_2} \times a(Red_2)^{n_1}}}_{K}$$

$$\Rightarrow K = 10^{\frac{n_2 \times n_1}{0,059}\left(E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2)\right)}$$

Selon la valeur de K, la transformation sera partielle ou totale.

En pratique, l'étude du potentiel standard des couples mis en jeu permet de prévoir le sens d'évolution de la transformation.

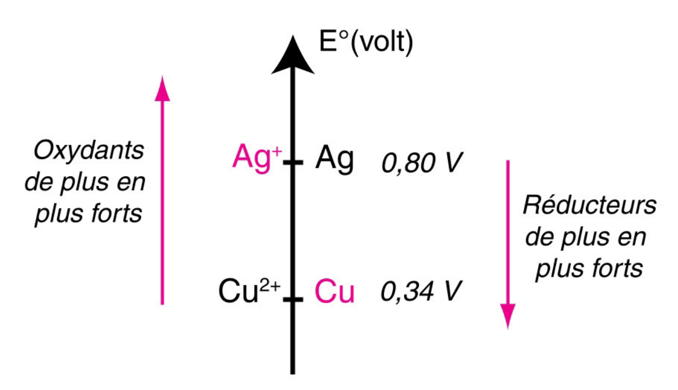


Dans le milieu réactionnel, l'**oxydant le plus fort** (**Ox_1**) va réagir avec le **réducteur le plus fort** (**Red_2**)

$$K = 10^{\frac{n_2 \times n_1}{0,059}\left(E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2)\right)}$$

3. EN PRATIQUE…

On réalise un mélange de cuivre, d'argent, d'ions cuivre (II) et d'ions argent (I). La réaction attendue doit avoir lieu entre l'oxydant le plus fort présent en solution (Ag^+) et le réducteur le plus fort (Cu).



Le calcul de la constante K, très grande devant 1 000, confirme cette prévision.

$$K = 10^{\frac{n_2 \times n_1}{0,059}\left(E°(Ox_1/Red_1) - E°(Ox_2/Red_2)\right)} = 10^{\frac{2 \times 1}{0,059}(0,80 - 0,34)} = 3,9.10^{15}$$

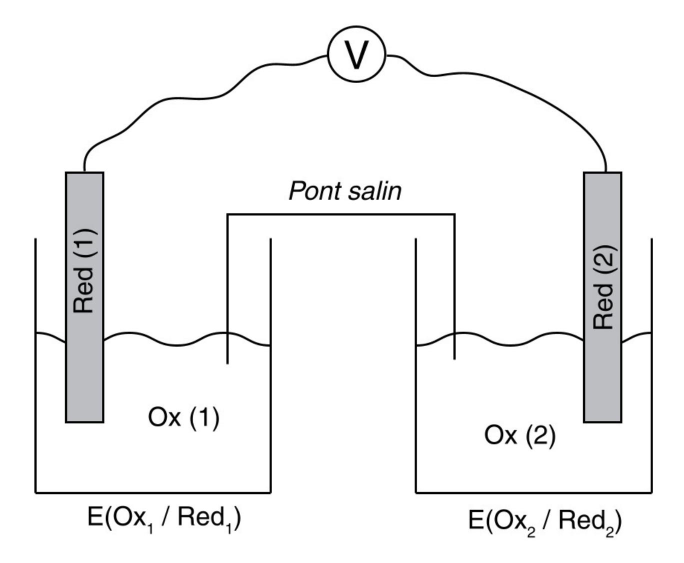
26 Les piles

1. EN QUELQUES MOTS...

Les réactions d'oxydoréduction reposent sur des échanges d'électrons. Or, un déplacement d'électrons au sein d'un matériau conducteur constitue **un courant électrique**. Il va donc être possible de constituer des **générateurs électrochimiques** ou **piles** en associant deux couples redox.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Une pile électrochimique simple est constituée de deux **demi-piles**, chacune formée par un métal (réducteur) plongeant dans une solution contenant son oxydant associé. Ces deux compartiments reliés entre eux par un **pont salin** constituent les deux **pôles** de la pile. Le pont salin permet de conserver **l'électroneutralité du système** par l'échange d'espèces chimiques chargées entre les deux compartiments, et permet aussi de fermer le circuit.



Le potentiel de chaque demi-pile est donné par la relation de Nernst.

$$E_1 = E°(Ox_1 / Red_1) + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a(Ox_1)^{\alpha}}{a(Red_1)^{\beta}}$$

$$E_2 = E°(Ox_2 / Red_2) + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a(Ox_2)^{\alpha}}{a(Red_2)^{\beta}}$$

Le **pôle positif** de la pile correspond au compartiment qui a le potentiel d'équilibre le plus élevé. Ce compartiment (nommé **cathode**) sera le siège d'une réaction de **réduction**.

Le **pôle négatif** de la pile correspond au compartiment qui a le potentiel d'équilibre le plus faible. Ce compartiment (nommé **anode**) sera le siège d'une réaction d'**oxydation**.

La force électromotrice de la pile (f.e.m.) est une **grandeur positive** qui se calcule par différence de potentiel entre le pôle positif de la pile et le pôle négatif de la pile.

$$f.e.m = \Delta E = E(+) - E(-)$$

3. EN PRATIQUE…

On étudie la pile Daniell composée d'une lame de zinc qui plonge dans une solution de chlorure de zinc ($1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}) et d'une lame de cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre ($1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}).

Les deux systèmes redox à envisager sont :

$$(Cu^{2+}/Cu) \qquad Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$$

$$(Zn^{2+}/Zn) \qquad Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$$

Le potentiel de chaque compartiment est calculé à l'aide de la relation de Nernst.

$$E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) = E°(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2}\log(10^{-2}) = 0,28V \Rightarrow E(+)$$

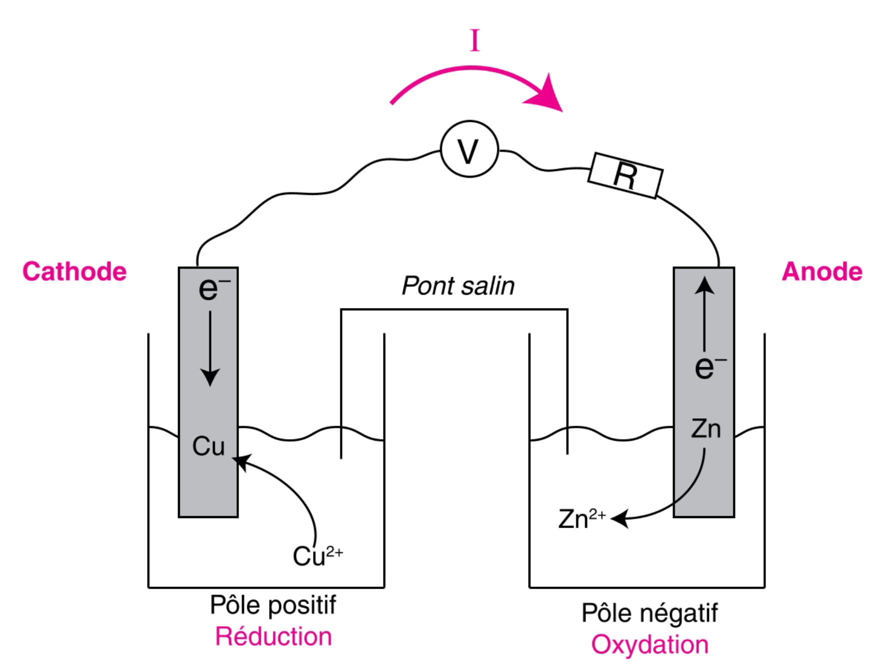
$$E_{eq}(Zn^{2+}/Zn) = E°(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,059}{2}\log[Zn^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2}\log(10^{-2}) = -0,82V \Rightarrow E(-)$$

Le compartiment contenant le cuivre est donc le siège d'une **réduction**, et celui contenant le zinc le siège d'une **oxydation**.

La force électromotrice de la pile vaut alors :

$$f.e.m = \Delta E = E(+) - E(-) = 0,28 - (-0,82) = 1,1V$$

Finalement, on peut indiquer sur le schéma de la pile le sens de déplacement des électrons dans le circuit externe. Par convention, le courant électrique est annoté en sens inverse du déplacement des électrons.



À mesure que la pile débite du courant, la masse de l'électrode de cuivre augmente tandis que celle de l'électrode en zinc diminue. Dans le même temps, les ions chlorure et sulfate (contre-ions) vont migrer d'un compartiment à l'autre *via* le pont salin dans le but d'assurer l'électroneutralité dans les deux compartiments.

27 La vitesse de réaction

1. EN QUELQUES MOTS…

La **cinétique** étudie la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible.
Une transformation peut être :

- **rapide** lorsqu'elle se fait instantanément ;
- **lente** lorsqu'elle dure quelques minutes voire quelques dizaines de minutes ;
- **cinétiquement inerte** lorsque le système évolue infiniment lentement.

Afin d'évaluer la rapidité de la transformation, on définit une vitesse instantanée ainsi qu'une vitesse de réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Vitesses instantanées

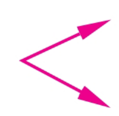
Considérons la transformation chimique générale suivante : $\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$ ou écrite sous la forme mathématique (Fiche 8) :

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

$\nu_i < 0$ si le constituant est un réactif
$\nu_i > 0$ si le constituant est un produit

On définit la vitesse instantanée de formation d'une espèce chimique comme étant la dérivée temporelle de sa quantité de matière. La vitesse de disparition d'une espèce chimique est définie comme étant l'opposé de sa vitesse de formation.

Vitesse instantanée de disparition	Vitesse instantanée de formation
$v_{d(X_i)}(t) = -\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t$	$v_{f(X_i)}(t) = +\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t$



Si une espèce chimique est produite lors de la réaction, sa quantité de matière augmente, sa vitesse de formation est positive.

Si une espèce chimique est consommée lors de la réaction, sa quantité de matière diminue. Le signe négatif dans la formule assure une vitesse de disparition positive.

La vitesse instantanée s'exprime en mole par unité de temps ($mol.s^{-1}$, ou $mol.h^{-1}$, …). On choisira l'unité de temps la mieux adaptée à la rapidité de la transformation.

b) Vitesse de réaction

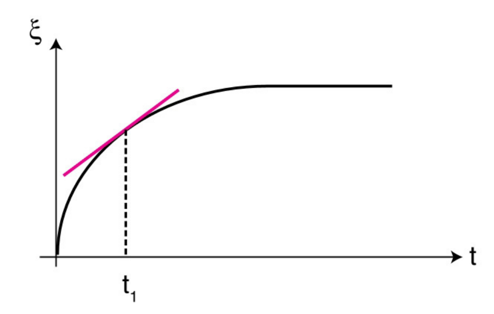
On peut *a priori* écrire une vitesse pour n'importe quelle espèce impliquée dans la réaction. Afin d'avoir une définition homogène, il est plus pratique de définir la vitesse de réaction en utilisant l'avancement ξ.

La **vitesse de la réaction** d'équation-bilan $\sum_i \nu_i X_i = 0$, est la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction. Elle s'exprime en mole par unité de temps (par exemple mol.s^{-1}).

$$\boxed{v(t) = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_t} \text{ avec } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \text{ Ainsi, } \boxed{v(t) = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t}$$

Graphiquement, la vitesse de réaction correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse où l'on calcule la vitesse.

$$v(t_1) = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{t=1}$$



Lorsque le volume V du système est constant, on parle de vitesse volumique de réaction.
La **vitesse volumique d'une réaction** est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction rapporté au volume de la solution « V ».
Elle s'exprime en mole par unité de volume et par unité de temps (par exemple mol.L^{-1}.s^{-1}).
Il s'agit de la façon la plus courante de définir la vitesse d'une réaction chimique.

$$\boxed{v(t) = \frac{1}{V}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_t} \text{ Soit } \boxed{v(t) = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{d[X_i]}{dt}\right)_t}$$

3. EN PRATIQUE…

Étudions la réaction entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ avec les ions iodure I^-. L'équation bilan de la réaction est :

$$2\ I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\ SO^{2-}_{4(aq)}.$$

Le volume total de la solution est noté V.

La vitesse volumique de cette réaction peut s'écrire :

$$v(t) = -\frac{1}{2}\left(\frac{d[I^-]}{dt}\right)_t = -\left(\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}\right)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_t = \frac{1}{2}\left(\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}\right)_t$$

28 Facteurs cinétiques et constante de réaction

1. EN QUELQUES MOTS…

Un **facteur cinétique** est un paramètre physique ou chimique qui modifie la durée nécessaire pour atteindre l'état final d'une transformation chimique. La vitesse de réaction est alors modifiée. La température, la concentration des réactifs, la présence d'un catalyseur ou encore l'éclairement… sont des exemples de facteurs cinétiques. Nous en étudierons deux principaux : la température et la concentration des réactifs.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Définissons dans un premier temps la constante de réaction.

Considérons la réaction $\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$.

Une **réaction admet un ordre** si l'expérience montre que la vitesse volumique peut s'écrire :

$$v = k[A]^p[B]^q$$

k : **constante de vitesse** de la réaction
p : ordre partiel relatif à l'espèce A
q : ordre partiel relatif à l'espèce B
v : vitesse volumique de la réaction
p+q : ordre global de la réaction

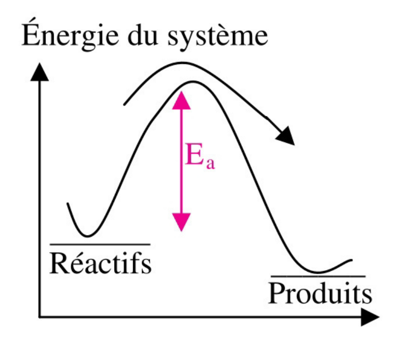
Cette loi est empirique (basée sur l'expérimentation). Si la vitesse de réaction ne peut pas s'écrire de cette façon, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

k, appelée **constante de vitesse** de la réaction, est une grandeur permettant de lier la vitesse et la concentration des réactifs. Elle ne dépend que de la température, selon la **loi empirique d'Arrhénius** :

$$k = A \times e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)}$$

k : constante de vitesse de la réaction
A : facteur préexponentiel
E_a : **énergie d'activation** ($J.mol^{-1}$)
R : constante des gaz parfaits, $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
T : température absolue (K)

L'énergie d'activation E_a représente la barrière énergétique minimale que les réactifs doivent acquérir pour que la réaction s'effectue.



Ces deux relations mettent en évidence deux facteurs cinétiques :

- Le facteur cinétique « **concentration des réactifs** ». En général, une élévation de la concentration initiale des réactifs accélère la réaction.

• Le facteur cinétique « **température** ». Une élévation de température accélère la réaction.
La température est un facteur extrêmement important en cinétique et les applications industrielles ou de la vie quotidienne sont nombreuses.

Blocage de réactions	Accélération de réactions
• Trempe (refroidissement brutal du système chimique) • Conservation des aliments • Contrôle de la température de certaines réactions réalisées dans l'industrie.	• Déclenchement et accélération de certaines réactions réalisées dans l'industrie (estérification).

3. EN PRATIQUE…

• Étudions l'ordre de quelques réactions chimiques :

– La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate peut s'écrire : $S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} \rightarrow 2\ SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$. L'expérience montre que la vitesse de réaction s'exprime : $v = k[S_2O_8^{2-}]^1[I^-]^1$. Cette réaction admet donc un ordre global égal à 2. Les ordres partiels sont tous les deux égaux à 1.

– On prendra comme autre exemple la réaction du monoxyde d'azote avec le dioxygène, d'équation : $2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ NO_{2(g)}$. La vitesse de réaction obéit à la relation : $v = k[NO]^2[O_2]^1$. L'ordre global de cette réaction vaut 3. Parfois, les ordres partiels par rapport aux réactifs sont donc égaux à leurs coefficients stœchiométriques.

• Cherchons à donner l'expression de l'énergie d'activation E_a.
Considérons une réaction réalisée à deux températures différentes. L'expérience a permis de déterminer le rapport des constantes de vitesses à ces températures : On note k_1, la constante de vitesse de la réaction à $T_1 = 25$ °C et k_2, celle à $T_2 = 50$ °C. On donne, $\frac{k_1}{k_2} = 2{,}0.10^{-2}$.

D'après la loi d'Arrhenius, $k = A \times e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)} \Leftrightarrow \ln(k_1) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_1}$ (1)

$$\text{Et } \ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_2} \quad (2)$$

En faisant la différence de ces deux expressions (1) – (2), on obtient : $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \times \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}$.

$$\text{c'est-à-dire que } E_a = R \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2}$$

On trouve finalement : $E_a = 8{,}314 \times \ln(2{,}0.10^{-2}) \times \frac{298 \times 323}{(298 - 323)} = 125{,}2$ kJ.mol^{-1}.

• Donnons un exemple concret du facteur température sur une réaction :
La liqueur de Fehling permet de mettre en évidence la famille des aldéhydes. Pour réaliser le test sur l'éthanal ($CH_3CHO_{(aq)}$), on ajoute dans le même tube à essai quelques gouttes de liqueur de Fehling. Sans chauffage, aucune réaction n'est observable rapidement. Il faut chauffer le tube à essai pour accélérer cette réaction.

29 Ordre d'une réaction à un réactif

1. EN QUELQUES MOTS...

Quand on s'intéresse à la cinétique d'une transformation chimique, on cherche à déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction « k » ainsi que l'évolution des concentrations des espèces chimiques au cours du temps (**transformée linéaire**). On cherche aussi à déterminer le temps de demi-réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

On considère la réaction $aA \rightarrow yY + zZ$. On peut donner deux expressions de la vitesse volumique :

$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt}$

$v = k \times [A]^{\alpha}$ avec α (alpha) ordre partiel de A

Il faut donc résoudre l'équation suivante : $-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}$, équation différentielle dont la résolution fournit la relation $[A] = f(t)$

Il est parfois utile de déterminer le **temps de demi-réaction $t_{1/2}$** qui est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. Lorsque $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$.

Plusieurs situations se présentent selon l'ordre partiel α du réactif A :

► **ORDRE 0 par rapport au réactif A :**

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\underbrace{[A]^0}_{=1} \Leftrightarrow \frac{1}{a}d[A] = -kdt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k\int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{a}([A] - [A]_0) = -k \times t \Leftrightarrow [A] = -k \times a \times t + [A]_0$$

Le temps de demi-réaction correspond à $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$. On a donc

$$\frac{[A]_0}{2} = -k \times a \times t_{1/2} + [A]_0 \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times k \times a}$$

► **ORDRE 1 par rapport au réactif A :**

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Leftrightarrow -\frac{1}{a}d[A] = k[A]dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}(\ln[A] - \ln[A]_0) = -k \times t$$

$$\Leftrightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - a \times k \times t \Leftrightarrow [A] = [A]_0 e^{-a \times k \times t}$$

Le temps de demi-réaction est alors tel que :

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = \ln([A]_0) - a \times k \times t_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \times k}$$

Pour toute réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est une constante, indépendante de la concentration initiale $[A]_0$. Ceci est spécifique des réactions du premier ordre.

► **ORDRE 2 par rapport au réactif A :**

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Leftrightarrow -\frac{1}{a}d[A] = k[A]^2dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\left(-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0}\right) = -k \times t \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}$$

De même manière, il est possible de regarder la particularité du temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2. Lorsque $t = t_{1/2}$, $\frac{2}{[A]_0} = a \times k \times t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a \times k \times [A]_0}$.

Pour toute réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$.

Afin de déterminer quel est l'ordre de la réaction, on cherche à comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus grâce aux équations différentielles obtenues ci-dessus.

La réaction est-elle d'ordre 0 ? Tracer le graphe donnant $[A] = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.	Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 0. Coefficient directeur : $-k \times a$ Ordonnée à l'origine : $[A]_0$ Sinon, regarder si la réaction est d'ordre 1.



La réaction est-elle d'ordre 1 ? Tracer le graphe donnant $\ln[A] = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.	Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 1. Coefficient directeur : $-k \times a$ Ordonnée à l'origine : $\ln[A]_0$ Sinon, regarder si la réaction est d'ordre 2.



La réaction est-elle d'ordre 2 ? Tracer le graphe donnant $\frac{1}{[A]} = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.	Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 2. Coefficient directeur : $k \times a$ Ordonnée à l'origine : $\frac{1}{[A]_0}$.

Regroupons tous les résultats dans un tableau (voir page suivante).

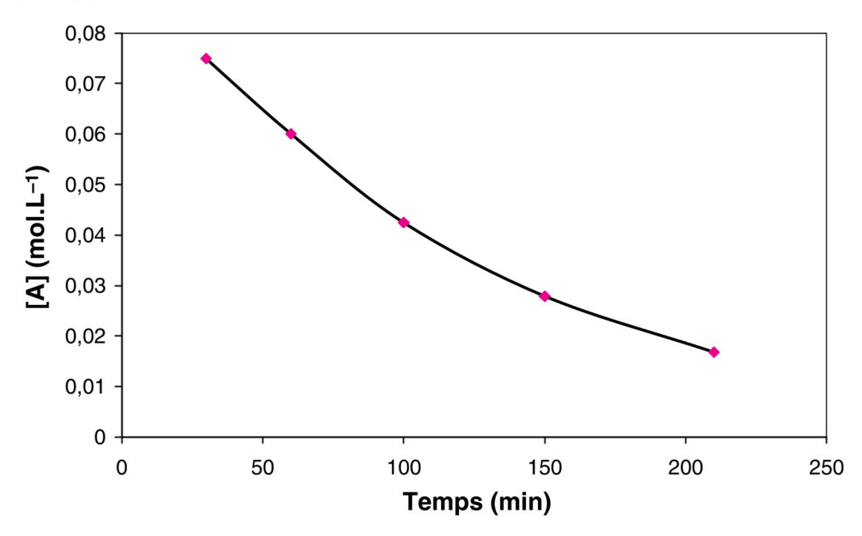
Ordre	Vitesse	[A] = f (t)	Graphe à comparer avec l'expérience	$t_{1/2}$
0	$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k$ Unité de k : mol.L^{-1}.(temps)$^{-1}$	$[A] = -k \times a \times t + [A]_0$	$[A] = f(t)$ [A] ; $[A]_0$; $-k \times a$; 0 ; Temps	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times k \times a}$
1	$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ Unité de k : (temps)$^{-1}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - a \times k \times t$ ou $[A] = [A]_0 e^{-a \times k \times t}$	$\ln[A] = f(t)$ ln[A] ; $\ln[A]_0$; 0 ; Temps	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \times k}$
2	$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ Unité de k : L.mol^{-1}.(temps)$^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}$ ou $[A] = \frac{[A]_0}{1 + a \times k \times t[A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$ 1/[A] ; $1/[A]_0$; $+ k \times a$; 0 ; Temps	$t_{1/2} = \frac{1}{a \times k \times [A]_0}$

3. EN PRATIQUE...

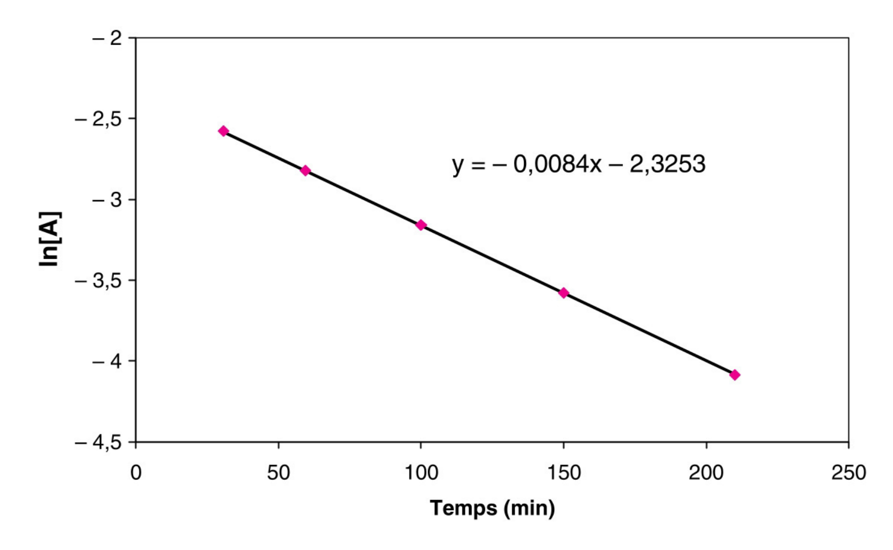
De nombreuses réactions ont un ordre 1. Citons les réactions de substitutions nucléophiles SN1, ou d'élimination E1. Étudions ici une réaction, réalisée à 25°C, écrite de façon très générale : $A \rightarrow B + C$. La concentration initiale de A est de 0,10 mol.L^{-1}. Au cours de la réaction, la concentration de A est mesurée et les résultats sont notés dans le tableau suivant :

t (min)	30	60	100	150	210
[A] mol.L^{-1}	7,75.10^{-2}	6,00.10^{-2}	4,25.10^{-2}	2,79.10^{-2}	1,68.10^{-2}

Pour déterminer l'ordre de la réaction, supposons qu'elle soit d'ordre 0. À l'aide d'un tableur, traçons [A] = f(t).



La courbe obtenue n'est pas une droite. La réaction n'est donc pas d'ordre 0. Supposons maintenant qu'elle soit d'ordre 1. Traçons ln[A] = f(t) et regardons si la courbe obtenue est une droite.



La réaction est d'ordre 1 car le graphe est une droite décroissante d'équation $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \times t$. Le coefficient directeur est égal à – k, l'ordonnée à l'origine est $\ln[A]_0$. On trouve $k = 8{,}4.10^{-3}$ min^{-1}.

De plus, le temps de demi-réaction est égal à $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$, c'est-à-dire $t_{1/2} = 82$ min 31 s.

30 Ordre d'une réaction à deux réactifs

1. EN QUELQUES MOTS...

La méthode décrite dans la fiche précédente reste applicable quand plusieurs réactifs sont impliqués dans une réaction. Le cas le plus simple est de considérer un ordre 1 par rapport aux deux réactifs A et B, c'est-à-dire un ordre global 2. Déterminons la transformée linéaire d'une telle réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Considérons la réaction chimique suivante :

$$aA + bB \rightarrow yY + zZ$$

On peut écrire deux expressions de la vitesse volumique de la réaction.

- Expression correspondant à la définition de la vitesse volumique (Fiche 27) :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt}$$

- Expression correspondant à la loi empirique, en considérant que A et B ont un ordre partiel égal à 1 (Fiche 28) :

$$v = k[A]^1[B]^1$$

Il faut donc résoudre l'équation suivante : $-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$.

Un tableau d'avancement volumique permet d'expliciter les concentrations [A] et [B], en fonction de l'avancement ξ_v. On définit l'avancement volumique comme étant $\xi_V = \frac{\xi}{V}$.

On note : $[A]_0 = C_a$ et $[B]_0 = C_b$

	aA	**+ bB**	**→ produits**
État initial en concentration	C_a	C_b	0
État intermédiaire en concentration	$C_b - a \times \xi_V$	$C_b - b \times \xi_V$	ξ_V

Ainsi, $v = \frac{d\xi_V}{dt} = k(C_a - a \times \xi_V)^1 \times (C_b - b \times \xi_V)^1 \Leftrightarrow \frac{d\xi_V}{(C_a - a \times \xi_V) \times (C_b - b \times \xi_V)} = kdt$.

L'équation différentielle obtenue peut se résoudre par décomposition en éléments simples, c'est-à-dire, en déterminant les deux constantes K_1 et K_2, telles que :

$$\frac{1}{(C_a - a \times \xi_V) \times (C_b - b \times \xi_V)} = \frac{K_1}{(C_a - a \times \xi_V)} + \frac{K_2}{(C_b - b \times \xi_V)}$$

En mettant au même dénominateur la deuxième partie de l'égalité, puis en développant l'expression obtenue, on obtient :

$$\frac{1}{(C_a - a \times \xi_V) \times (C_b - b \times \xi_V)} = \frac{(K_1 C_b + K_2 C_a) - \xi_V (K_1 b + K_2 a)}{(C_a - a \times \xi_V) \times (C_b - b \times \xi_V)}$$

Par identification, on obtient : $\begin{cases} K_1 C_b + K_2 C_a = 1 \\ K_1 b + K_2 a = 0 \end{cases}$ c'est-à-dire : $\begin{cases} K_1 = \dfrac{a}{a \times C_b - b \times C_a} \\ K_2 = \dfrac{-b}{a \times C_b - b \times C_a} \end{cases}$

Ainsi, l'équation différentielle peut se mettre sous la forme :

$$\frac{a \times d\xi_V}{(C_a - a \times \xi_V)} - \frac{b \times d\xi_V}{(C_b - b \times \xi_V)} = k(a \times C_b - b \times C_a)dt$$

$$\int_0^{\xi_V} \frac{a \times d\xi_V}{(C_a - a \times \xi_V)} - \int_0^{\xi_V} \frac{b \times d\xi_V}{(C_b - b \times \xi_V)} = k(a \times C_b - b \times C_a) \times \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_b - b \times \xi_V}{C_a - a \times \xi_V}\right) = k(a \times C_b - b \times C_a)t + \text{cte}$$

La constante est déterminée grâce aux conditions initiales : à $t = 0$, $\xi_V = 0$.

En remplaçant dans l'expression précédente, il vient : $\text{cte} = \ln\left(\frac{C_b}{C_a}\right)$.

$$\text{D'où : } \ln\left(\frac{C_b \times (C_a - a \times \xi_V)}{C_a \times (C_b - b \times \xi_V)}\right) = k(b \times C_a - a \times C_b)t.$$

$$\text{C'est-à-dire, } \ln\left(\frac{[B]_0 \times [A]}{[A]_0 \times [B]}\right) = k(b \times [A]_0 - a \times [B]_0)t$$

La réaction est-elle d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B ? Traçons le graphe donnant $\ln\left(\frac{[B]_0 \times [A]}{[A]_0 \times [B]}\right) = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.	Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et d'ordre 1 par rapport à B. Coefficient directeur : $k(b \times [A]_0 - a \times [B]_0)$

3. EN PRATIQUE…

De nombreuses réactions en solution sont d'ordre global 2, comme l'oxydation des ions iodure (I^-) par l'ion peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$), suivant la réaction $2\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ ou comme la saponification des esters.

Considérons la réaction de saponification suivante à 25 °C :

$$OH^- + RCOOR' \rightarrow RCOO^- + R'OH$$

avec $[OH^-]_0 = 3$ mol.L^{-1} et $[RCOOR']_0 = 1{,}88$ mol.L^{-1}.

L'expérience permet de suivre la concentration en ester au cours du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

t (s)	200	400	900	1200
[RCOOR'] (mol.L^{-1})	1,62	1,39	1	0,83

Vérifions que la réaction de saponification a un ordre partiel égal à 1 par rapport à chacun de ces réactifs :

$$v = k[RCOOR'][OH^-]$$

Pour cela, il est nécessaire de tracer la courbe $\ln\left(\dfrac{[OH^-]_0 \times [RCOOR']}{[RCOOR']_0 \times [OH^-]}\right) = f(t)$. Si une droite est obtenue, l'hypothèse sera alors confirmée.

Cependant, l'expérience ne nous renseigne que sur l'évolution de la concentration en ester alors que la concentration en anions hydroxides est également nécessaire. Il est donc préférable de travailler avec l'avancement ξ_V de la réaction. On a :

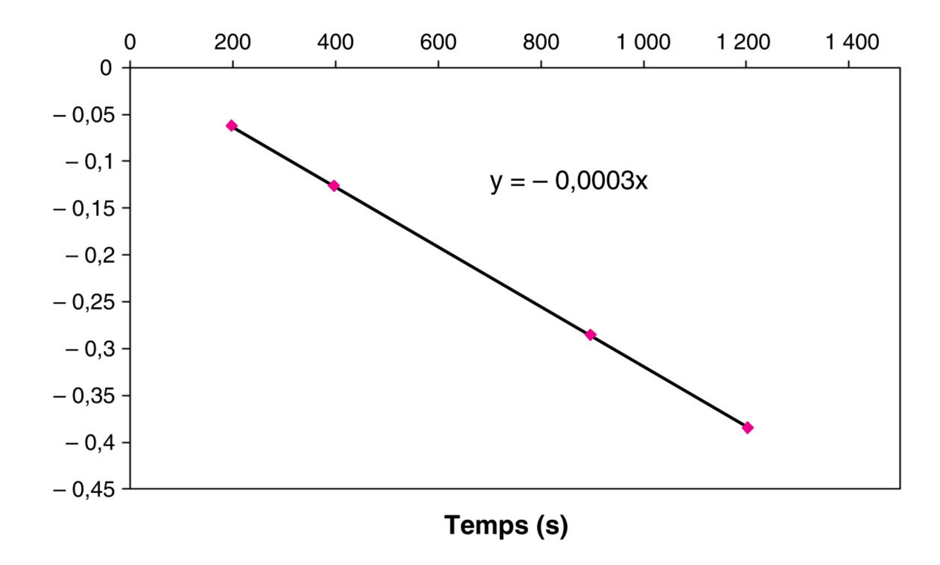
	OH^- +	**RCOOR'**	**→ $RCOO^-$ +**	**R'OH**
État initial en concentration	$[OH^-]_0$	$[RCOOR']_0$	0	0
État intermédiaire en concentration	$[OH^-]_0 - \xi_V$	$[RCOOR']_0 - \xi_V$	ξ_V	ξ_V

On en déduit donc l'avancement de la réaction au cours du temps :

t (s)	200	400	900	1200
ξ_V(mol.L^{-1})	0,26	0,49	0,88	1,05

Pour vérifier que la réaction étudiée a un ordre partiel égal à 1 par rapport à l'anion OH^- et à l'ester RCOOR', il convient de tracer $\ln\left(\dfrac{[OH^-]_0 \times ([RCOOR']_0 - \xi_V)}{[RCOOR']_0 \times ([OH^-]_0 - \xi_V)}\right) = f(t)$.

Le graphique suivant est alors obtenu :



D'une part, il s'agit d'une droite passant par l'origine, ce qui confirme que la réaction de saponification est d'ordre 1 par rapport à l'anion OH^- et à l'ester RCOOR′. D'autre part, le coefficient directeur de la droite est égal à $k([RCOOR']_0 - [OH^-]_0)$. Ceci nous permet de calculer la constante de vitesse de la réaction :

$$k([RCOOR']_0 - [OH^-]_0) = -0{,}0003$$

$$k = -\frac{0{,}0003}{([RCOOR']_0 - [OH^-]_0)} = -\frac{0{,}0003}{1{,}88 - 3}$$

$$k = 2{,}68.10^{-4}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$$



Le traitement des données expérimentales donne une droite pour la courbe déduite plus haut. Il est cependant possible, à cause d'erreurs expérimentales (mauvais contrôle de la température par exemple), que les points ne soient pas exactement alignés même si l'allure globale ne soulève aucune ambiguïté.

31 Dégénérescence de l'ordre

1. EN QUELQUES MOTS...

La détermination de l'ordre devient délicate quand plusieurs réactifs sont impliqués dans la réaction. On peut simplifier le problème en utilisant la méthode de **dégénérescence de l'ordre**. Cette dernière consiste à mettre l'un des réactifs en large excès par rapport à l'autre, ce qui permet alors de déterminer l'ordre partiel du réactif limitant.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

On considère la réaction $a\,A + b\,B \rightarrow y\,Y + z\,Z$.

En admettant un ordre « p » par rapport à A et « q » par rapport à B, la vitesse a pour expression $v = k \times [A]^p \times [B]^q$.

Supposons que le mélange initial comporte un **large excès** du réactif A par rapport au réactif B. Ainsi, au cours du temps, la concentration de A ne varie presque pas :

$$[A](t) \approx [A]_0 = C_a$$

La vitesse volumique peut donc s'exprimer :

$$v = k[A]^p[B]^q = k[A]_0^p[B]^q \approx k(C_a)^p[B]^q \Leftrightarrow \boxed{v = k_{app}[B]^q}$$

avec k_{app} la **constante apparente** de vitesse.

L'ordre global apparent de la réaction n'est plus « p+q » mais seulement « q » : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès**.

Pour déterminer l'ordre « q » du réactif B, on utilise les méthodes rencontrées dans les fiches précédentes.

3. EN PRATIQUE...

Suivons la réaction $2\ Hg^{2+} + 2\ Fe^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+} + 2\ Fe^{3+}$. La vitesse est de la forme : $v = k \times [Fe^{2+}]^p \times [Hg^{2+}]^q$.

On se place dans les conditions initiales suivantes :

$[Fe^{2+}]_0 = 0{,}100$ mol.L^{-1} et $[Hg^{2+}]_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}, c'est-à-dire $[Fe^{2+}]_0 >> [Hg^{2+}]_0$.

L'expérience, réalisée à 80 °C, permet de déterminer le rapport $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0}$.

t (s)	0	$0{,}50.10^5$	$1{,}0.10^5$	$1{,}50.10^5$	$2{,}0.10^5$	infini
$\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0}$	1,0	0,585	0,348	0,205	0,122	0

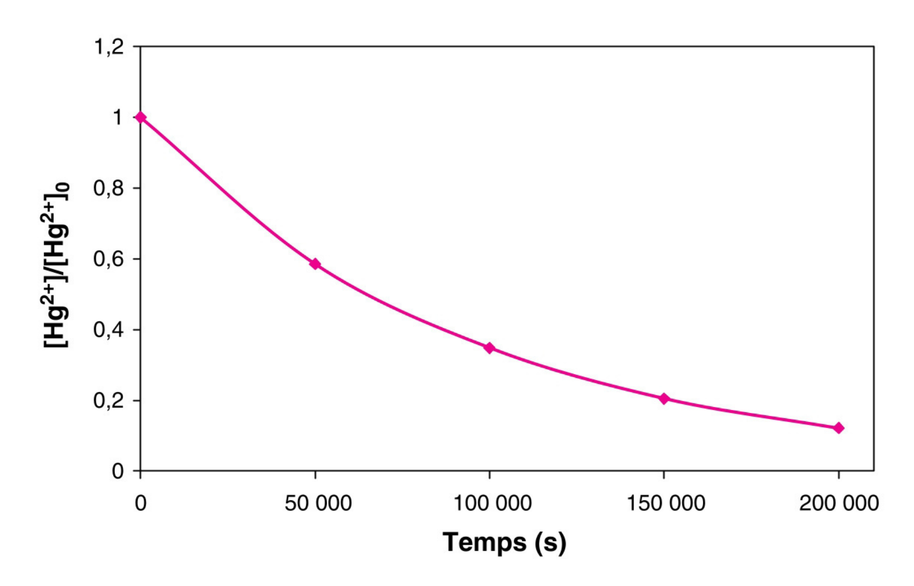
Les ions fer sont en large excès par rapport aux ions mercure, $[Fe^{2+}](t) \approx [Fe^{2+}]_0$.

Ainsi, la vitesse volumique de la réaction peut s'écrire $v = k_{app}[Hg^{2+}]^q$.

On cherche donc q, l'ordre partiel de Hg^{2+}, qui coïncide avec l'expérience, tel que :

$$v = k_{app}[Hg^{2+}]^q = -\frac{1}{2}\frac{d[Hg^{2+}]}{dt}$$

Traçons la courbe $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.



Par lecture graphique, cherchons les durées nécessaires pour consommer la moitié du réactif initialement présent.

- Le temps mis pour passer de $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = 1$ à $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = \frac{1}{2}$ est de $0,7.10^5$ s.
- Le temps mis pour passer de $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = \frac{1}{2}$ à $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = \frac{1}{4}$ est de $0,7.10^5$ s.
- Le temps mis pour passer de $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = \frac{1}{4}$ à $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} = \frac{1}{8}$ est de $0,7.10^5$ s.

On remarque que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale. La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à Hg^{2+}, c'est-à-dire $v = k_{app}[Hg^{2+}]^1$.

Il reste alors à effectuer une autre expérience avec un excès de Hg^{2+}, ce qui permettra de déterminer « p » et la constante k.

32 Réaction réversible

1. EN QUELQUES MOTS...

Une **réaction réversible** est une réaction non totale qui tend vers un équilibre. Elle est donc composée de deux réactions opposées l'une de l'autre. Cherchons la transformée linéaire (avancement en fonction du temps) en supposant que ces deux réactions ont un ordre 1 par rapport à leurs réactifs respectifs.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

On note k_1 la constante de vitesse de la réaction qui transforme A en B et k_{-1} celle de la réaction qui transforme B en A. Ainsi, l'équilibre peut s'écrire :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

- La vitesse de la réaction $A \rightarrow B$ peut s'écrire : $v_1 = k_1[A]^1 = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1$.

  Celle de la réaction $B \rightarrow A$ s'exprime : $v_{-1} = k_{-1}[B]^1 = \left(-\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1}$.

- La vitesse globale de la réaction est donc telle que :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\left(\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1}\right)$$

$$\Leftrightarrow v = -(-v_1 + v_{-1}) = v_1 - v_{-1}$$

$$\Leftrightarrow v = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

- En considérant que le volume du système est constant, on obtient le bilan suivant :

Espèce chimique	A	B
Concentration initiale	C_a	C_b
Concentration intermédiaire	$C_a - \xi_V$	$C_b + \xi_V$
Concentration finale	$C_a - \xi_{V,éq}$	$C_b + \xi_{V,éq}$

$$\text{Ainsi, } \begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} = \dfrac{d\xi_V}{dt} \\ v = k_1(C_a - \xi_V) - k_{-1}(C_b + \xi_V) \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\xi_V}{dt} = k_1(C_a - \xi_V) - k_{-1}(C_b + \xi_V)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\xi_V}{dt} = k_1 C_a - k_{-1} C_b - \xi_V(k_1 + k_{-1}) \qquad \text{équation (1)}$$

À l'équilibre, les concentrations des espèces (réactifs et produits) n'évoluent plus. Cela implique donc que la vitesse (v_1) de la réaction A → B est égale à la vitesse (v_{-1}) de la réaction B → A.

$$\text{Équilibre} \Leftrightarrow v = v_1 - v_{-1} = 0 \Leftrightarrow k_1[A]_{éq} - k_{-1}[B]_{éq} = 0\,.$$

On a donc :

$$k_1(C_a - \xi_{V,éq}) - k_{-1}(C_b + \xi_{V,éq}) = 0$$

$$\Leftrightarrow k_1C_a - k_{-1}C_b = \xi_{V,éq}(k_1 + k_{-1}) \qquad \text{équation (2)}$$

En combinant les équations (1) et (2), on obtient :

$$\frac{d\xi_V}{dt} = \xi_{V,éq}(k_1 + k_{-1}) - \xi_V(k_1 + k_{-1})$$

$$\frac{d\xi_V}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \times (\xi_{V,éq} - \xi_V)$$

Cette équation différentielle possède la même forme que celle obtenue pour une réaction totale d'ordre 1 (Fiche 29).

Elle peut donc facilement se résoudre et on en déduit :

$$\ln\left(\frac{\xi_{V,éq}}{\xi_{V,éq} - \xi_V}\right) = (k_1 + k_{-1})t$$

On a vu précédemment qu'à l'équilibre :

$$v = 0 \Leftrightarrow k_1[A]_{éq} - k_{-1}[B]_{éq} = 0\,.$$

La **constante d'équilibre K** de la réaction est définie comme étant :

$$K = \frac{[B]_{éq}}{[A]_{éq}}, \text{ c'est-à-dire que } K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$ (Fiche 61).



> La constante d'équilibre d'une réaction réversible est le rapport de deux constantes de vitesse. La valeur de la constante d'équilibre ne renseigne donc pas sur la vitesse des deux réactions opposées.

3. EN PRATIQUE…

De nombreuses réactions sont réversibles, comme les réactions d'estérification, rencontrées en terminale, limitées par la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester formé.

C'est aussi le cas par exemple de la transformation de l'acide hydroxybutyrique en lactone en milieu acide dont la constante d'équilibre vaut 2,9 à 20 °C.

A ⇌ B (k_1, k_{-1})

On réalise une expérience en milieu aqueux dans les conditions suivantes à 20 °C:

$$[A]_0 = 0{,}2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [B]_0 = 0$$

On recueille expérimentalement les données suivantes :

t (min)	20	40	60	100
[B](mol.L^{-1})	0,021	0,04	0,06	0,085

À l'équilibre, on a $[B]_{eq}$ = 0,13 mol.L^{-1}.

Sachant que les deux réactions opposées sont d'ordre 1 par rapport à A et B et connaissant la valeur de la constante de l'équilibre, on peut calculer les constantes de vitesse des deux réactions opposées.

En effet, on sait que la vitesse globale de la réaction est dans ce cas :

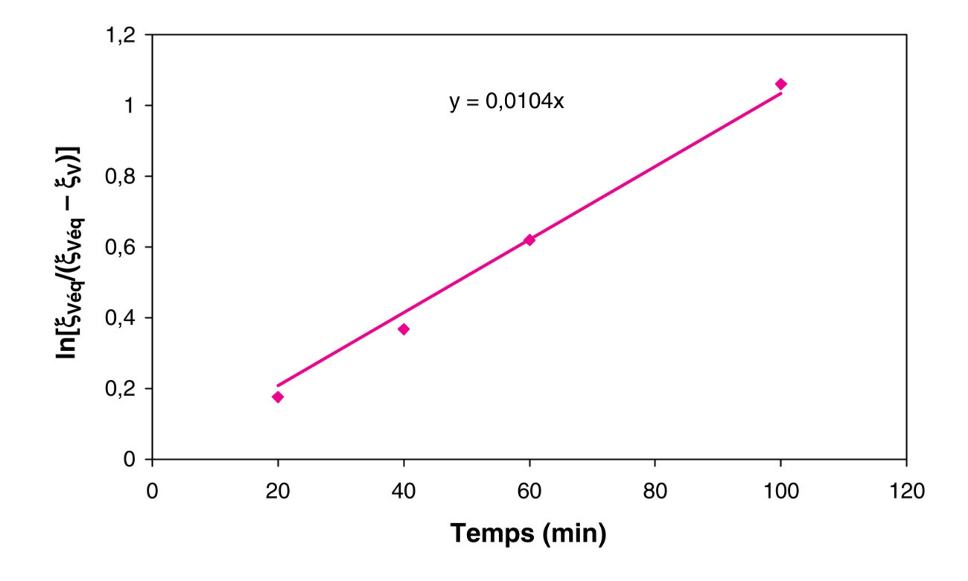
$$v = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

On obtient alors :

$$\ln\left(\frac{\xi_{V,éq}}{\xi_{V,éq} - \xi_V}\right) = (k_1 + k_{-1})t$$

Puisque $[B]_0 = 0$, on a : $[B] = \xi_V$. On peut donc tracer $\ln\left(\frac{\xi_{V,éq}}{\xi_{V,éq} - \xi_V}\right) = f(t)$.

On obtient, d'après le graphe, une droite de pente $(k_1 + k_{-1})$. Ceci confirme bien que les ordres partiels en A et B sont égaux à 1.



On trouve alors graphiquement : $(k_1 + k_{-1}) = 0{,}0104$ min^{-1}.

De plus, on sait que $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 2{,}9$.

On en déduit finalement que :

$$\begin{cases} k_1 = 2{,}9k_{-1} \\ (k_1 + k_{-1}) = 0{,}0104 \Rightarrow 3{,}9k_{-1} = 0{,}0104 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_{-1} = 2{,}7.10^{-3}\ \text{min}^{-1} \\ k_1 = 7{,}7.10^{-3}\ \text{min}^{-1} \end{cases}$$



Une diminution de la température permet de transformer une réaction réversible en réaction totale. En effet, considérons la réaction réversible suivante :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \text{, avec } K = \frac{k_1}{k_{-1}} > 1$$

D'après la loi d'Arrhenius, on a : $\begin{cases} k_1 = A_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \\ k_{-1} = A_{-1} e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}} \end{cases}$ avec $E_{a,1} < E_{a,-1}$ puisque $k_1 > k_{-1}$.

$$\text{D'où : } K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-\frac{(E_{a,1} - E_{a,-1})}{RT}}$$

Si la température « T » diminue, alors $e^{-\frac{\overbrace{(E_{a,1}-E_{a,-1})}^{<0}}{RT}} \to +\infty$ et donc $K \to +\infty$. En baissant la température, la réaction réversible devient totale. Par contre, puisque les constantes de vitesse diminuent avec la température, la réaction devient plus lente.

Pour une réaction réversible impliquant plusieurs constituants, le calcul de K à partir de k_1 et k_{-1} peut faire apparaître des problèmes d'unité. Prenons par exemple :

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C$$

La vitesse globale de la réaction est :

$$v = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

À l'équilibre, la vitesse de la réaction globale est nulle et on a :

$$v = 0 \Leftrightarrow k_1\,[A]_{éq}\,[B]_{éq} - k_{-1}\,[C]_{éq} = 0$$

Ce qui conduit à :

$$\frac{[C]_{éq}}{[A]_{éq}\,[B]_{éq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

On définit habituellement la constante d'équilibre de la réaction comme :

$$K = \frac{[C]_{éq}}{[A]_{éq}\,[B]_{éq}}$$

D'où : $K = \dfrac{k_1}{k_{-1}}$

Dans le cas étudié, la réaction « aller » est du 2e ordre quand la réaction « retour » est du 1er ordre. k_1 s'exprime donc en $L.mol^{-1}.s^{-1}$ et k_{-1} en s^{-1}. K semble donc avoir une unité : le $L.mol^{-1}$. Or une constante d'équilibre n'a pas d'unité (Fiche 61). Ce problème d'unité, qui est toléré en cinétique, vient d'une mauvaise définition de K qui devrait faire apparaître la concentration de référence C^0 (égale à 1 $mol.L^{-1}$). Le rapport (k_1/k_{-1}) a bien une unité dans l'exemple mais ne correspond donc pas exactement à une constante d'équilibre. En pratique, cela ne pose pas de problème car $C^0 = 1\ mol.L^{-1}$. La valeur numérique de (k_1/k_{-1}) est donc bien celle d'une constante d'équilibre, à l'unité près.

33 Réactions successives

1. EN QUELQUES MOTS…

Des réactions sont **successives** lorsque les réactifs fournissent des produits intermédiaires qui se décomposent eux-mêmes en d'autres produits. Cherchons à représenter les concentrations du réactif initial, de l'espèce intermédiaire et du produit final en fonction du temps.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

L'équation de deux réactions successives peut se schématiser selon (avec $k_1 \neq k_2$) :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

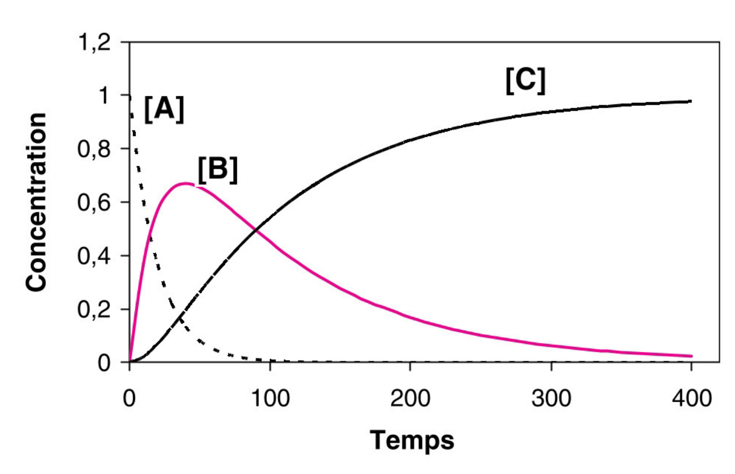
À l'instant initial t = 0, on a : $[A]_0 = C_a$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$. Écrivons la vitesse de réaction concernant l'espèce chimique considérée, puis résolvons les équations différentielles établies.

Espèce chimique considérée	Équations différentielles	Expression de la concentration en fonction du temps
A est : Réactif pour la réaction 1	$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$	$[A](t) = [A]_0 e^{(-k_1 t)}$
B est : Produit pour la réaction 1 Réactif pour la réaction 2	$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$	$[B](t) = \frac{k_1 \times [A]_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
C est : Produit pour la réaction 2	$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$	Par conservation de la matière, $[C](t) = [A]_0 - [B](t) - [A](t)$

Représentons l'évolution de ces concentrations dans le temps. Deux cas limitent se présentent :

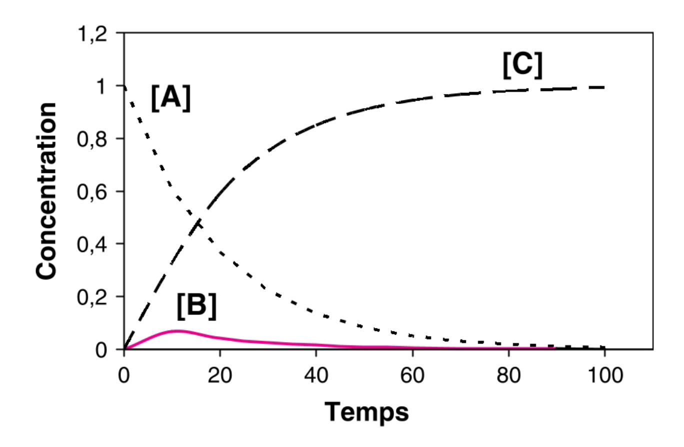
► **Cas où $k_1 >> k_2$**

Le graphique ci-dessous représente les évolutions des concentrations de A, B et C au cours du temps. On constate que A est consommé très rapidement. L'intermédiaire B est, quant à lui, formé très vite et consommé lentement.



Une réaction est **cinétiquement déterminante** lorsque sa vitesse est suffisamment faible pour l'imposer aux autres réactions. Il s'agit donc de la réaction la plus lente dans la série de réactions successives. Dans le cas où $k_1 >> k_2$, $B \rightarrow C$ est la réaction la plus lente, elle est donc cinétiquement déterminante.

► **Cas où $k_1 << k_2$**



D'une part, on constate que dans cette situation B est formé très lentement puis consommé très rapidement. La réaction $A \rightarrow B$ est cinétiquement déterminante. D'autre part, on observe que la concentration en B reste **très faible** (par rapport à celles de A et C) et **pratiquement constante** :

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 .$$

On dit alors que l'on est à **l'état quasi stationnaire**.



En cinétique, il est fréquent de se placer dans l'état quasi stationnaire lors d'une longue suite de réactions successives (approximation de Bodenstein) pour simplifier le problème.

3. EN PRATIQUE…

La transformation de l'ortho-chloronitrobenzène (A) en aniline (C) s'effectue sous haute pression de dihydrogène (30 bars) à 200 °C. Cette transformation passe par la formation d'un intermédiaire : l'ortho-chloroaniline.

O_2N, Cl — **A** $\xrightarrow{k_1}$ H_2N, Cl — **B** $\xrightarrow{k_2}$ H_2N — **C**

On supposera que les deux réactions successives sont du premier ordre. La valeur de k_2 est égale à 0,01 min^{-1}. Symbolisons les réactions par le schéma réactionnel suivant :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$



Le dihydrogène est un réactif en large excès. On peut donc appliquer la méthode de dégénérescence de l'ordre. La concentration en H_2 est supposée constante et comprise dans les constantes de vitesse k_1 et k_2 (Fiche 31).

L'expérience permet de connaître l'évolution de la concentration en A et C.

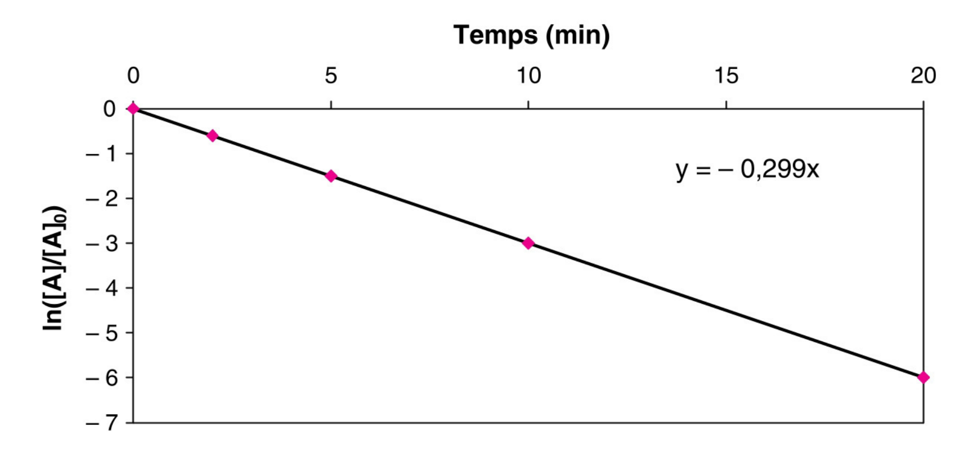
t (min)	0	2	5	10	20
[A] ($mol.L^{-1}$)	2	1,097	0,443	0,099	0,005
[C] ($mol.L^{-1}$)	0	0,010	0,047	0,131	0,306

On se propose, à partir de ces données, de calculer la constante de vitesse k_1.

Les réactions sont d'ordre 1 par rapport à A et B. En particulier, la concentration en A au cours du temps est telle que :

$$[A](t) = [A]_0 e^{(-k_1 t)} \Leftrightarrow \ln\frac{[A](t)}{[A]_0} = -k_1 t$$

Traçons le graphe donnant $\ln\frac{[A](t)}{[A]_0}$ en fonction du temps.



Les points sont alignés, la droite passe par l'origine. Le coefficient directeur de la droite est égal à $-k_1$.

Ainsi, $k_1 = 0{,}299\ min^{-1}$.

On constate que : $\frac{k_1}{k_2} = \frac{0{,}299}{0{,}01} \approx 30 \Rightarrow k_1 > k_2$.

Le résultat précédent suggère que la transformation de A en C n'est pas à l'état quasi-stationnaire. Ce résultat peut être vérifié de façon plus approfondie en traçant les concentrations de A, B et C en fonction du temps.

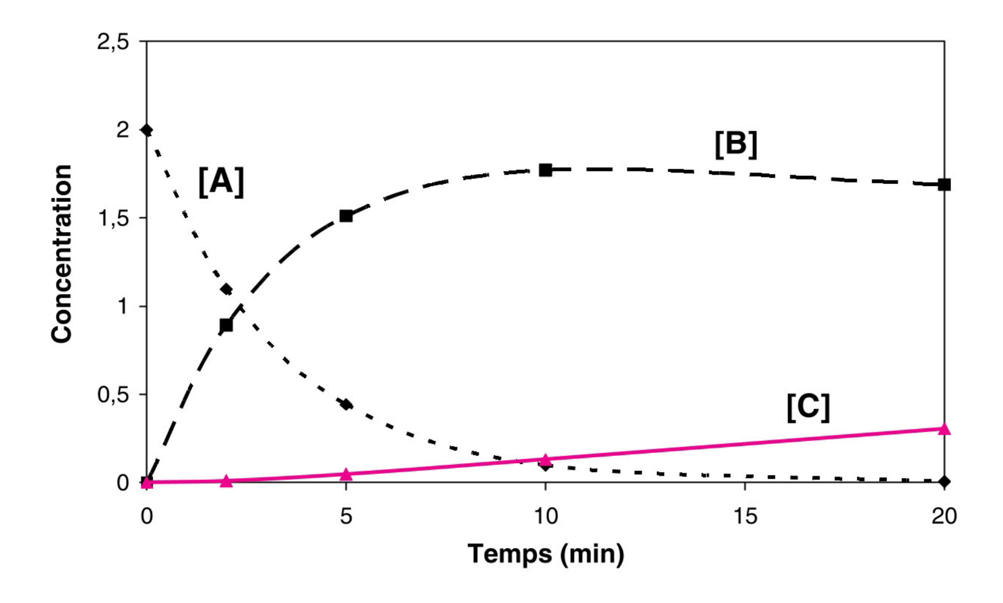
En effet, à partir des concentrations de A et C, on peut en effet déterminer la concentration de [B] à différents temps de l'expérience en utilisant la conservation de la matière :

$$[A]_0 = [A](t) + [B](t) + [C](t) \Leftrightarrow [B](t) = [A]_0 - [A](t) - [C](t)$$

On en déduit les valeurs suivantes regroupées dans ce tableau:

t (min)	0	2	5	10	20
[A] ($mol.L^{-1}$)	2	1,097	0,443	0,099	0,005
[C] ($mol.L^{-1}$)	0	0,010	0,047	0,131	0,306
[B] ($mol.L^{-1}$)	0	0,893	1,510	1,770	1,689

Traçons les graphes donnant les concentrations en fonction du temps :



La concentration de B n'est pas négligeable devant celles des espèces A et C. De plus, la concentration en B n'est pas constante au cours du temps. Ces deux observations confirment que la séquence réactionnelle étudiée ne se déroule pas à l'état quasi stationnaire.

34 Réactions compétitives

1. EN QUELQUES MOTS...

Des **réactions sont compétitives** (ou concurrentes) lorsqu'un réactif participe à plusieurs réactions distinctes. Nous considérerons les deux réactions totales et d'ordre 1 par rapport au réactif initial. Déterminons l'évolution des concentrations de toutes les espèces chimiques au cours du temps.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Envisageons le cas où deux réactions de transformation (de A en B et de A en C) se réalisent simultanément. Il est possible de symboliser ces réactions par le schéma suivant:

$$\begin{cases} A \xrightarrow{k_1} B \\ A \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$$

Afin d'exprimer les concentrations des diverses espèces au cours du temps, établissons les équations différentielles. Pour ce faire, on considère la vitesse disparition de A et les vitesses de formation de B et C.

Espèce chimique considérée	Expression de la vitesse	Équation différentielle
A : participe à la réaction 1 et à la réaction 2	$v = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_2$ $v = k_1[A] + k_2[A]$	$\frac{d[A]}{dt} + (k_1 + k_2)[A] = 0$
B : participe à la réaction 1	$v = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1$ $v = k_1[A]$	$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$
C : participe à la réaction 2	$v = \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2$ $v = k_2[A]$	$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$

La résolution de ces équations différentielles permet d'accéder aux concentrations de A, B et C en fonction du temps :

$$[A](t) = [A]_0 e^{(-(k_1+k_2)t)}$$

$$[B](t) = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}(1 - e^{(-(k_1+k_2)t)})$$

$$[C](t) = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}(1 - e^{(-(k_1+k_2)t)})$$



À partir des expressions précédentes, on peut montrer que le rapport entre les concentrations de B et de C, ne dépend pas du temps.

$$\frac{[B](t)}{[C](t)} = \frac{k_1}{k_2}$$

3. EN PRATIQUE…

La réaction de chloration du toluène conduit à la formation de deux isomères : l'ortho-chlorotoluène et le para-chlorotoluène. L'ordre partiel de chaque réactif est égal à 1.

On mélange initialement 1 mol.L^{-1} de toluène avec 2 mol.L^{-1} de dichlore. Après de 5 minutes de réaction, 0,5 mol.L^{-1} de toluène a réagi. Au bout d'un temps infini, on obtient 62% d'ortho-chlorotoluène et 38% de para-chlorotoluène. On se propose de déterminer les valeurs des deux constantes de vitesse k_1 et k_2.

Les deux réactions compétitives peuvent se représenter par le schéma suivant :

$$\begin{cases} A + B \xrightarrow{k_1} C + E & \textit{réaction 1} \\ A + B \xrightarrow{k_2} D + E & \textit{réaction 2} \end{cases}$$

Écrivons la loi de vitesse par rapport à la disparition de A :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B]$$

Les vitesses de formation de C et D sont respectivement :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] \text{ et } \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$\text{Ainsi, } \frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Le rapport des concentrations de C et D est constant, c'est-à-dire, indépendant du temps. On sait qu'au bout d'un temps infini, c'est-à-dire quand la réaction est terminée, 38 % de C (para-chlorotoluène) et 62 % de D (ortho-chlorotoluène) sont formés. On a donc :

$$\frac{[C](t)}{[D](t)} = \frac{[C](t_\infty)}{[D](t_\infty)} = \frac{0{,}38}{0{,}62} = 0{,}61$$

On en déduit alors le rapport entre k_1 et k_2 :

$$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}61$$

Les données expérimentales indiquent la concentration en toluène après 5 minutes de réaction. Construisons donc deux tableaux d'avancement, les deux réactions étant couplées. On note ξ_{V1}, l'avancement volumique correspondant à la réaction 1 et ξ_{V2}, celui correspondant à la réaction 2.

Pour la réaction 1 :

A +	**B** →	**C** +	**E**
$[A]_0$	$[B]_0$	0	0
$[A]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2}$	$[B]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2}$	ξ_{V1}	$\xi_{V1} + \xi_{V2}$

Pour la réaction 2 :

A +	**B** →	**D** +	**E**
$[A]_0$	$[B]_0$	0	0
$[A]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2}$	$[B]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2}$	ξ_{V2}	$\xi_{V1} + \xi_{V2}$

On a vu précédemment que $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B]$.

On a : $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2})}{dt} = \frac{d(\xi_{V1} + \xi_{V2})}{dt}$.

Par conséquent,

$$v = (k_1 + k_2)([A]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2})([B]_0 - \xi_{V1} - \xi_{V2}).$$

En posant $\xi_V = \xi_{V1} + \xi_{V2}$, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d\xi_V}{dt} = (k_1 + k_2)([A]_0 - \xi_V)([B]_0 - \xi_V).$$

La résolution de cette équation différentielle s'effectue par décomposition en éléments simples (Fiche 30).

On obtient finalement,

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\left(\frac{[B]_0([A]_0 - \xi_V)}{[A]_0([B]_0 - \xi_V)}\right) = (k_1 + k_2)t.$$

On sait qu'en mélangeant initialement 2 mol.L^{-1} de dichlore et 1 mol.L^{-1} de toluène, il reste 0,5 mol.L^{-1} de toluène après 5 minutes de réaction.

En conséquence, à t = 5 min, on a ξ_V = 0,5 mol.L^{-1}. Ainsi, on déduit :

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t}\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\left(\frac{[B]_0([A]_0 - \xi_V)}{[A]_0([B]_0 - \xi_V)}\right)$$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{5}\frac{1}{(1-2)} \ln\left(\frac{2 \times (1 - 0{,}5)}{1 \times (2 - 0{,}5)}\right) = 0{,}081 \text{ L.mol}^{-1}\text{.min}^{-1}$$

On sait que $\frac{k_1}{k_2} = 0{,}61$, on en déduit finalement :

$$k_1 + k_2 = (0{,}61 \times k_2) + k_2 = 0{,}081 \Leftrightarrow k_2 = \frac{0{,}081}{1{,}61}$$

$$k_2 = \frac{0{,}081}{1{,}61} = 0{,}050 \text{ L.mol}^{-1}\text{.min}^{-1}$$

$$k_1 = 0{,}61 \times k_2 = 0{,}031 \text{ L.mol}^{-1}\text{.min}^{-1}$$



Des deux produits obtenus, le para-chlorotoluène C est théoriquement le plus stable (on observe moins de gêne stérique entre les substituants CH_3 et Cl que dans la molécule D). Pourtant, le produit majoritaire est la molécule D : l'ortho-chlorotoluène, qui est l'entité se formant le plus rapidement ($k_2 > k_1$). On parle alors de contrôle cinétique de la réaction.

35 La structure d'un atome

1. EN QUELQUES MOTS…

Assimilable à une sphère d'environ 10^{-10} mètres, un atome est constitué d'un **noyau** (de l'ordre de 10^{-15} m de rayon), autour duquel tournent des **électrons**, formant un cortège électronique.

Historiquement, les Grecs ont désigné l'atome comme étant une particule « *que l'on ne peut pas diviser* ».

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un **élément chimique** est caractérisé par son nom, son symbole **X** et par son numéro atomique **Z**. Dans la classification périodique, tous les éléments sont classés selon « Z » croissant (Fiche 40).

Par convention, on note un atome :

$${}^{A}_{Z}X$$

A : **Nombre de masses**
Correspond au nombre de nucléons
A = Z + N

Z : **Numéro atomique**
Correspond au nombre de protons

Les entités qui constituent un atome ont une masse et certaines sont **électriquement chargées**.

- Le noyau de l'atome est constitué de :

Z **protons** :
– Masse : $m_p = 1{,}67.10^{-27}$ kg
– Charge positive : e = **+** $1{,}6.10^{-19}$ C

N **neutrons** :
– Masse proche de celle du proton : $m_n = m_p = 1{,}67.10^{-27}$ kg
– Charge nulle

} A *nucléons* (A=N+Z)

- Autour de ce noyau gravitent des :

Électrons :
– Masse : $m_e = 9{,}11.10^{-31}$ kg
– Charge négative : –e = **–** $1{,}6.10^{-19}$ C

Un atome est **électriquement neutre**, il possède donc autant de protons que d'électrons, soit Z électrons. Un **ion** est un atome qui a perdu ou gagné des électrons.

Deux atomes **isotopes** possèdent le même nombre de protons Z, mais des nombres de nucléons A différents.

Il est donc possible de déterminer l'expression de la masse d'un atome :

$m_{atome} = (Z \times m_p + N \times m_n) + Z \times m_e$

$m_{atome} = (Z \times m_p + N \times m_n)$ car la masse des électrons est négligeable.

$m_{atome} = (Z + N) \times m_p$ car $m_n = m_p$

$m_{atome} = A \times m_p$

On accepte en général que la masse de l'atome est entièrement concentrée en son noyau.

- Le noyau de l'atome est chargé positivement : $q_{noyau} = + Z \times e$ (donnée en Coulomb).
- Le cortège électronique est chargé négativement : $q_{électrons} = - Z \times e$.

La charge globale de l'atome vaut :

$$q_{noyau} + q_{électrons} = (+Z \times e) + (- Z \times e) = 0$$

Ainsi, un atome est **électriquement neutre.**

3. EN PRATIQUE…

L'élément carbone C présente 3 isotopes que l'on trouve dans la nature :

${}^{12}_{6}C$, ${}^{13}_{6}C$ et ${}^{14}_{6}C$ (radioactif).

Le « carbone 14 » de symbole ${}^{14}_{6}C$ est utilisé pour la datation. Il se compose de :

6 protons (Z = 6)
8 neutrons (N = A – Z = 14 – 6)
} Ce qui constitue les 14 nucléons

Et 6 électrons (autant d'électrons que de protons car un atome est électriquement neutre).

La masse de l'atome de carbone ${}^{14}_{6}C$ est :

$m_{atome} = A \times m_p$

$m_{atome} = 14 \times 1{,}67.10^{-27}$

$m_{atome} = 2{,}34.10^{-26}$ kg

La charge du noyau de l'atome de carbone est :

$q_{noyau} = Z \times e$

$q_{noyau} = 6 \times 1{,}6.10^{-19}$

$q_{noyau} = 9{,}6.10^{-19}$ C

L'ensemble des 6 électrons constituant le cortège électronique porte une charge égale à l'opposée de celle du noyau, soit $- 9{,}6.10^{-19}$ C.

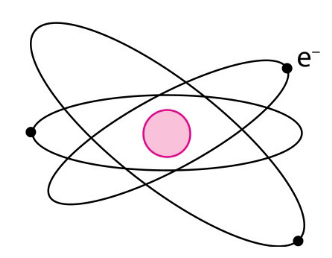
36 Le modèle de l'atome de Bohr

1. EN QUELQUES MOTS...

L'énergie d'un atome est **quantifiée** : elle ne peut prendre que certaines valeurs. Bohr donne l'expression de cette énergie quantifiée, notée E_n, pour l'atome d'hydrogène. Ce modèle montre également que les électrons gravitent sur des orbites de rayon quantifié.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

En 1911, Rutherford (1871 – 1937) propose un modèle planétaire de l'électron autour du noyau : les électrons gravitent autour du noyau à la manière des planètes autour d'une étoile.



En 1900, le physicien allemand Max Planck (1858 – 1947) propose l'hypothèse que la lumière et la matière ne peuvent échanger de l'énergie que par des quantités discrètes : des **quanta** d'énergies.

Ainsi, l'énergie échangée est un multiple entier du quantum d'énergie, calculée par la relation :

$$E = h \times \nu$$

E : quantum d'énergie (J)

h : constante de Planck ($h = 6{,}626\,075\,5.10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence du rayonnement monochromatique (Hz)

On rappelle que la fréquence du rayonnement électromagnétique est liée à la longueur d'onde par $\nu = \frac{c}{\lambda}$, avec « c » la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3{,}0.10^{8}$ m.s^{-1}), appelée aussi la **célérité de la lumière**.

En 1913, le danois Niels Bohr (1885 – 1962) propose un modèle de **l'atome d'hydrogène** en accord avec les idées de quantification. Il suppose que les électrons ne peuvent se placer que sur diverses orbites de rayons r_n correspondant à un niveau d'énergie E_n. L'entier positif « n » représente les valeurs discrètes (non continues).

Les orbites sont donc **quantifiées :** seuls quelques valeurs de rayons d'orbites sont possibles.

$$r_n = n^2 \times \frac{\varepsilon_0 \times h^2}{e^2 \times \pi \times m}$$

n : nombre quantique entier positif

ε_0 : permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8{,}8.10^{-12}$ F.m^{-1})

e : charge élémentaire ($e = 1{,}6.10^{-19}$ C)

m : masse de l'électron ($m = 9{,}1.10^{-31}$ kg)

De même, les niveaux d'énergie E_n sont quantifiés : chaque niveau a une énergie déterminée et calculée grâce à la relation $E_n = -\frac{1}{n^2} \times \frac{m \times e^4}{8 \times \varepsilon_0^2 \times h^2}$, donnée en Joules.

Pour l'atome d'hydrogène, on trouve :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

E_n : valeur de l'énergie du niveau « n », donnée en eV.
on rappelle qu'un électron Volt (eV) vaut $1,6.10^{-19}$ Joules

n : nombre quantique entier positif.

Ces résultats peuvent se généraliser à tous les systèmes comportant un seul électron, appelés **hydrogénoïdes**. L'énergie peut se calculer ainsi :

$$E_n = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2}$$

E_n : valeur de l'énergie du niveau « n », donnée en eV

n : nombre quantique entier positif

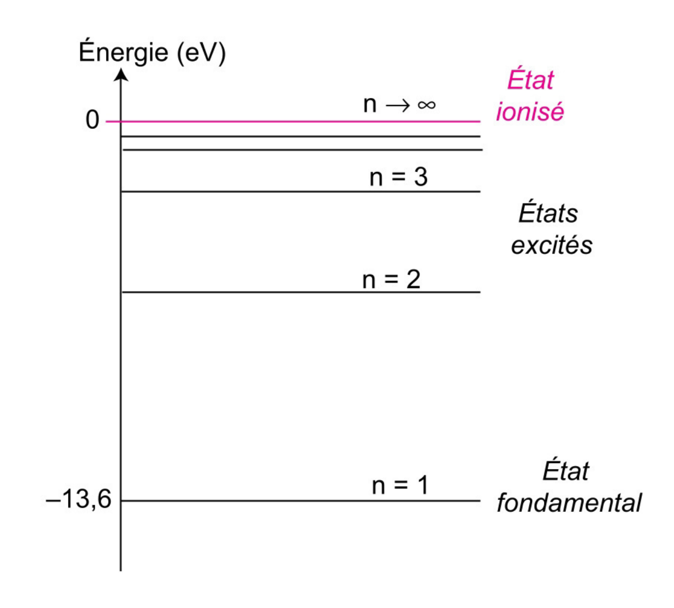
Z : numéro atomique

On peut alors représenter les niveaux d'énergie pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.

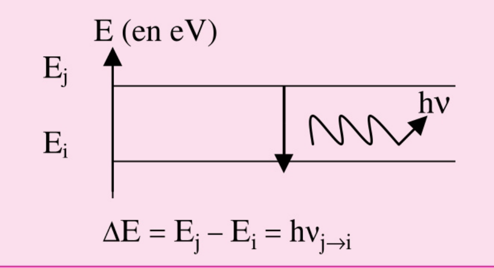
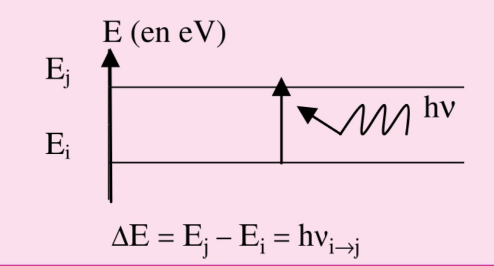
On appelle **état fondamental,** le niveau de plus basse énergie : $\mathbf{E_1 = -13,6}$ **eV**. L'électron est sur l'orbite de rayon r_1 (n = 1). Cet état est stable.

Les **états excités**, niveaux tel que n > 1. L'électron est sur l'orbite où n = 2, 3, 4… L'atome possède alors les énergies croissantes E_2, E_3, E_4 …

L'**état ionisé**, niveau d'énergie nulle, avec $n \to \infty$. L'électron n'est plus lié au noyau, il n'appartient plus à l'atome.



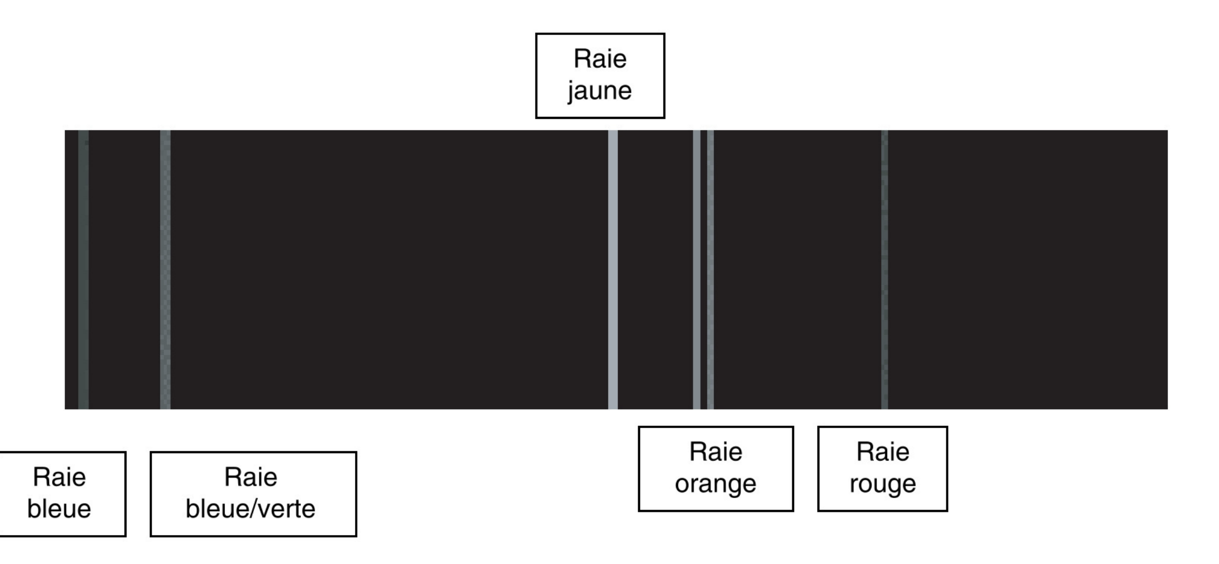
Lorsqu'il y a échange d'énergie, les électrons peuvent passer d'un niveau à un autre. Deux cas sont envisageables :

Le système **perd** de l'énergie en émettant un rayonnement	Le système **gagne** de l'énergie à l'aide d'un rayonnement de fréquence ν
L'électron passe d'un niveau E_j à un niveau d'énergie plus faible E_i. $E_j > E_i$	L'électron passe d'un niveau E_i à un niveau d'énergie plus élevé E_j. $E_j < E_i$
Le passage entre les deux niveaux d'énergie s'accompagne de l'émission d'un rayonnement de fréquence ν.	L'atome absorbe l'énergie du rayonnement si sa fréquence ν est telle que $\Delta E = E_j - E_i = h\nu$ Si hν est inférieur à ΔE, il n'y a pas d'absorption.
 $\Delta E = E_j - E_i = h\nu_{j\to i}$	 $\Delta E = E_j - E_i = h\nu_{i\to j}$
Chaque raie monochromatique d'un spectre d'**émission** atomique correspond à une transition vers un état moins excité.	Chaque raie noire du spectre d'**absorption** correspond à l'absorption de l'énergie pour passer à un état plus excité.

3. EN PRATIQUE…

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de raies, certaines dans le domaine du visible.

Lorsqu'un atome se désexcite, l'électron passe d'un niveau d'énergie *j* à un état *i*.



Il émet alors un photon d'énergie $h \times \nu$.
Cette énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux *i* et *j* :

$$\Delta E = E_j - E_i = h \times \nu_{j \to i}$$

$$\Leftrightarrow 13{,}6\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2}\right) = h\nu_{j \to i}$$

Calculons la fréquence du photon émis lors du passage du 1er état excité (n = 2) à l'état fondamental (n = 1).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{2 \to 1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m \times e^4}{8 \times \varepsilon_0^2 \times h^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = h\nu_{2 \to 1}$$

$$\nu_{2 \to 1} = \frac{9{,}11.10^{-31} \times (1{,}6.10^{-19})^4}{8 \times (8{,}854.10^{-12})^2 \times (6{,}63.10^{-34})^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$\nu_{2 \to 1} = 2{,}45.10^{15}\ \text{Hz}$$

Calculons la longueur d'onde $\lambda_{2 \to 1}$ correspondante :

$$\lambda_{2 \to 1} = \frac{c}{\nu_{2 \to 1}} = \frac{3{,}0.10^8}{2{,}45.10^{15}}$$

donc $\lambda_{2 \to 1} = 122$ nm.
La lumière est visible lorsque les longueurs d'onde sont comprises entre 400 nm et 800 nm. Cette raie n'appartient donc pas au domaine du visible.



Les raies d'émission de l'hydrogène sont classées en **séries**. Chacune de ces séries porte le nom d'un physicien.

Série	Transitions	Domaine
Lyman	$j \geq 2 \to i = 1$	UV
Balmer	$j \geq 3 \to i = 2$	Visible, proche UV
Paschen	$j \geq 4 \to i = 3$	Infrarouge
Brackett	$j \geq 5 \to i = 4$	Infrarouge
Pfund	$j \geq 6 \to i = 5$	Infrarouge
Humphreys	$j \geq 7 \to i = 6$	Infrarouge

La raie étudiée plus haut, correspondant à la transition $j = 2 \to i = 1$, de longueur d'onde $\lambda_{2 \to 1} = 122$ nm, appartient donc à la série de Lyman.

37 Les orbitales atomiques

1. EN QUELQUES MOTS…

Dans les premiers modèles atomiques, les électrons étaient représentés comme gravitant sur des orbites autour du noyau. En réalité, leurs positions ne peuvent pas être connues de façon précise. On définit alors des régions de l'espace (les **orbitales atomiques**) où la probabilité de trouver les électrons est supérieure à 95 % : on parle de **probabilité de présence de l'électron.**

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un électron est décrit par une fonction appelée **fonction d'onde**, notée ψ (*psi*). Cette fonction ψ est décrite à l'aide de 3 **nombres quantiques** : n, ℓ et m.

L'énergie E de l'électron ne peut prendre que certaines valeurs : elle est **quantifiée** (Fiche 36).

On définit alors un premier nombre quantique « n » qui va définir des valeurs spécifiques d'énergie E_n.

▶ Nombre quantique principal : n

- n entier tel que $n \geq 1$.
- n détermine l'énergie de l'électron.
- n définit le nom de la couche électronique :

n	1	2	3	4	5	6	7
Couche électronique	K	L	M	N	O	P	Q

Dans le cas d'un atome polyélectronique, la fonction d'onde ψ peut prendre diverses valeurs pour une même énergie E_n. On dit que les états E_n sont **dégénérés**. La fonction d'onde est alors décrite grâce au nombre quantique secondaire « ℓ » et au nombre quantique magnétique « m ».

▶ Nombre quantique secondaire : ℓ

- ℓ entier tel que $0 \leq \ell \leq n - 1$.
- ℓ donne le nom à la sous-couche.
- ℓ détermine la forme générale de la sous-couche c'est-à-dire la forme de l'orbitale.

ℓ	0	1	2	3
Nom de la sous-couche	s	p	d	f
Forme de la sous-couche = orbitale atomique	Sphère centrée sur le noyau	Lobes de symétrie de révolution autour des axes de coordonnées	Double lobes	Un peu plus compliquée …

Lorsque l'on représente la forme de la sous-couche, on indique le signe de la fonction d'onde. Par convention, la fonction ψ est positive sur l'axe de coordonnée positif. Le noyau est au centre du système d'axes de coordonnées.

► **Nombre quantique magnétique : m**

- m tel que $-\ell \leq m \leq +\ell$.
- m donne le nombre d'orbitales atomiques pour une valeur de n, ayant l'énergie E_n.
- m donne l'orientation des orbitales dans l'espace.

Couche	Sous-couche		
n	ℓ		m
1	0	1s	0
2	0	2s	0
	1	2p	– 1 ; 0 ; + 1
3	0	3s	0
	1	3p	– 1 ; 0 ; + 1
	2	3d	– 2; – 1 ; 0 ; + 1 ; + 2

Le nombre de valeurs de « m » possibles indique le nombre de cases quantiques identiques du point de vue de l'énergie.

Par exemple, pour la couche 2 (n = 2) et plus précisément la sous-couche 2p (ℓ =1), 3 valeurs de « m » sont possibles, il y a donc 3 orbitales de type p, soit 3 cases quantiques.

Enfin, on introduit un dernier nombre quantique : le spin.

► **Nombre quantique de spin : m_s**

- m_s tel que $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- L'électron tourne sur lui-même dans deux sens possibles, m_s indique le sens de rotation.

$m_s = +\frac{1}{2}$	symbolisé par ↑
$m_s = -\frac{1}{2}$	symbolisé par ↓

<table>
<tr><th>Type de l'orbitale</th><th colspan="2">type « s »</th><th colspan="2">type « p »</th><th colspan="2">type « d »</th></tr>
<tr><td>Symétrie de l'orbitale</td><td colspan="2">Sphérique centrée sur le noyau</td><td colspan="2">cylindrique (en forme de nœud papillon) autour de chaque axe de cordonnées</td><td colspan="2">« Double » symétrie cylindrique</td></tr>
<tr><td>Nbre formes orbitales possibles</td><td colspan="2">1</td><td colspan="2">3</td><td colspan="2">5</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Représentation schématique des orbitales</td><td rowspan="5">s</td><td rowspan="5">$n = 1 ; \ell = 0 ; m = 0$
Schéma des orbitales</td><td rowspan="2">p_x</td><td rowspan="2">$n = 2 ; \ell = 1 ; m = -1$
Schéma des orbitales
Selon axe (Ox)</td><td>d_{xy}</td><td>$n = 3 ; \ell = 2 ; m = -2$
Schéma des orbitales</td></tr>
<tr><td>d_{xz}</td><td>$n = 3 ; \ell = 2 ; m = -1$
Schéma des orbitales</td></tr>
<tr><td rowspan="2">p_y</td><td rowspan="2">$n = 2 ; \ell = 1 ; m = 0$
Schéma des orbitales
Selon axe (Oz)</td><td>d_{yz}</td><td>$n = 3 ; \ell = 2 ; m = 0$
Schéma des orbitales</td></tr>
<tr><td>$dx^2\text{-}y^2$</td><td>$n = 3 ; \ell = 2 ; m = +1$
Schéma des orbitales</td></tr>
<tr><td>p_z</td><td>$n = 2 ; \ell = 1 ; m = +1$
Schéma des orbitales
Selon axe (Oy)</td><td>dz^2</td><td>$n = 3 ; \ell = 2 ; m = +2$
Schéma des orbitales</td></tr>
<tr><td>Case quantique</td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

3. EN PRATIQUE…

- Considérons un électron situé sur la couche M. Le nombre quantique principal vaut 3 : n = 3. Pour trouver le nombre de sous-couches possibles, regardons le nombre quantique secondaire ℓ.
Sachant que $0 \leq \ell \leq n - 1$, ℓ peut prendre les valeurs :

Valeurs de ℓ	Sous-couche correspondante
$\ell = 0$	sous-couche s
$\ell = 1$	sous-couche p
$\ell = 2$	sous-couche d

Le nombre d'orbitales atomiques par sous-couche est donné par le nombre quantique magnétique m, avec $-\ell \leq m \leq +\ell$.

Valeurs de ℓ	Valeurs de m	Sous-couche correspondante	Cases quantiques
$\ell = 0$	m = 0	sous-couche s	↑↓
$\ell = 1$	m = – 1 , 0, 1	sous-couche p	↑↓ | ↑↓ | ↑↓
$\ell = 2$	m = – 2 ; – 1 ; 0 ; 1 ; + 2	sous-couche d	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓

Le nombre total d'orbitales correspondant à n = 3 est donc : 1 + 3 + 5 = 9, c'est-à-dire 9 cases quantiques.
Pour une couche n, c'est-à-dire pour un nombre quantique principal n, il y a **n^2 orbitales atomiques**.

- Prenons un autre exemple : la sous-couche $\ell = 3$ se nomme f. Elle contient 7 orbitales atomiques correspondant aux 7 valeurs de m possibles : – 3 ; – 2 ; – 1 ; 0 ; + 1 ; + 2 ; + 3. Ces 7 orbitales atomiques ont la même énergie. On peut représenter les cases quantiques de la manière suivante :



Chacune de ces orbitales peut contenir un électron de spin –1/2 et un autre de spin +1/2, soit deux électrons. Sur les 7 orbitales atomiques peuvent se placer $7 \times 2 = 14$ électrons.

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Pour une sous-couche ℓ, on peut placer **$2 \times (2\ell + 1)$** électrons.

38 La configuration électronique

1. EN QUELQUES MOTS…

Établir la **configuration électronique** d'un atome (ou d'un ion) consiste à préciser la **répartition des électrons** au sein des diverses orbitales. L'atome (ou l'ion) est alors pris dans son état fondamental.

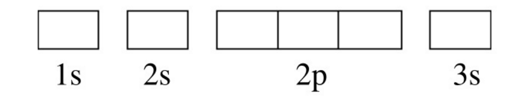
2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Au sein d'un atome, les régions de l'espace où il est fort probable de trouver un électron sont les orbitales atomiques, définies à l'aide de quatre nombres quantiques : n, ℓ, m et m_s (Fiche 37).
La répartition des électrons dans ces orbitales atomiques suit **3 règles** (voir tableau ci-contre).
La configuration électronique d'un atome ou d'un ion consiste à indiquer le remplissage de chaque sous-couche en respectant les règles précédentes. Elle se note en ligne :

$$1s^{\square}\ 2s^{\square}\ 2p^{\square}\ 3s^{\square}\ 3p^{\square}\ 4s^{\square}\ 3d^{\square}\ 4p^{\square}\ 5s^{\square}\ 4d^{\square}\ 5p^{\square}\ 6s^{\square} \ldots$$

On inscrit alors le type de sous-couche (s, p, d…) précédé du numéro de la couche. Le nombre d'électrons contenus dans la sous-couche est noté en exposant.

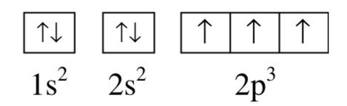
On peut aussi représenter les **cases quantiques** :



La configuration électronique permet de distinguer les électrons internes (de cœur) de ceux périphériques, appelés **électrons de valence**. Ces derniers sont dans des orbitales de nombre quantique principal le plus grand ou qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.
Les électrons de valence permettent de comprendre la formation des liaisons covalentes ainsi que certaines propriétés chimiques des éléments présents dans la classification périodique.

3. EN PRATIQUE…

- L'atome d'azote $_{7}N$ possède 7 électrons ainsi repartis :



L'atome d'azote possède 3 électrons célibataires sur l'orbitale 2p.
L'azote possède 5 électrons de valence ($2s^2$ et $2p^3$).

- L'atome de sodium $_{11}Na$ possède 11 électrons :

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$

La configuration électronique du sodium est donc $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$ que l'on note parfois $[Ne]3s^1$ en faisant référence à la configuration du gaz noble qui le précède (ici le néon).
L'atome de sodium possède 1 électron célibataire sur l'orbitale 3s. Cet électron de valence peut facilement être perdu pour mener à un ion sodium Na^+ dont la configuration électronique est stable : $1s^2\,2s^2\,2p^6$

- La configuration de l'atome de vanadium (Z = 23) dans son état fondamental est :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ /\ 4s^2\ 3d^3$$

Le vanadium possède 5 électrons de valence (nombre quantique principal le plus grand : $4s^2$ et sous-couche $3d^3$ en cours de remplissage)

<table>
<tr><th></th><th>Règle</th><th>Conséquences</th></tr>
<tr>
<td>Règle n° 1
Principe d'exclusion de Pauli</td>
<td>Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques</td>
<td>• Il y a donc au plus deux électrons par orbitale, avec des spins opposés $\left(m_s = +\frac{1}{2}\ ;\ m_s = -\frac{1}{2}\right)$.
Ce doublet d'électrons se notera ↑↓.
• Les sous-couches contiennent un nombre limité d'électrons :
<table>
<tr><th>Sous - couche</th><th>Nombre maximal d'électrons</th><th>Case quantique</th></tr>
<tr><td>s</td><td>2</td><td>[↑↓]</td></tr>
<tr><td>p</td><td>6</td><td>[↑↓|↑↓|↑↓]</td></tr>
<tr><td>d</td><td>10</td><td>[↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓]</td></tr>
<tr><td>f</td><td>14</td><td>[↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓]</td></tr>
</table>
</td>
</tr>
<tr>
<td>Règle n°2
Règle de Klechkowski</td>
<td>Le remplissage des orbitales se fait selon des valeurs croissantes de (n + ℓ)

Quand deux sous-couches ont la même valeur de (n + ℓ), l'orbitale atomique qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit</td>
<td>• Les électrons remplissent les orbitales par niveaux d'énergie croissants suivant l'ordre suivant :
<table>
<tr><th></th><th>ℓ = 0</th><th>ℓ = 1</th><th>ℓ = 3</th><th>ℓ = 4</th></tr>
<tr><td>n = 1</td><td>1s</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>n = 2</td><td>2s</td><td>2p</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>n = 3</td><td>3s</td><td>3p</td><td>3d</td><td></td></tr>
<tr><td>n = 4</td><td>4s</td><td>4p</td><td>4d</td><td>4f</td></tr>
<tr><td>n = 5</td><td>5s</td><td>5p</td><td>5d</td><td>5f</td></tr>
<tr><td>n = 6</td><td>6s</td><td>6p</td><td>6d</td><td></td></tr>
</table>
</td>
</tr>
<tr>
<td>Règle n°3
Règle de Hund</td>
<td>Dans une même sous-couche, la configuration la plus stable est obtenue lorsque la somme des spins est la plus grande</td>
<td>• Une fois que toutes les cases quantiques sont occupées par un électron, on apparie successivement les électrons avec des spins antiparallèles.
3 électrons dans sous-couche p :
[↑|↑|↑]
4 électrons dans la sous-couche p :
[↑↓|↑|↑]
• S'il reste des électrons non appariés, ils sont qualifiés de célibataires.</td>
</tr>
</table>

39 Le modèle de Slater

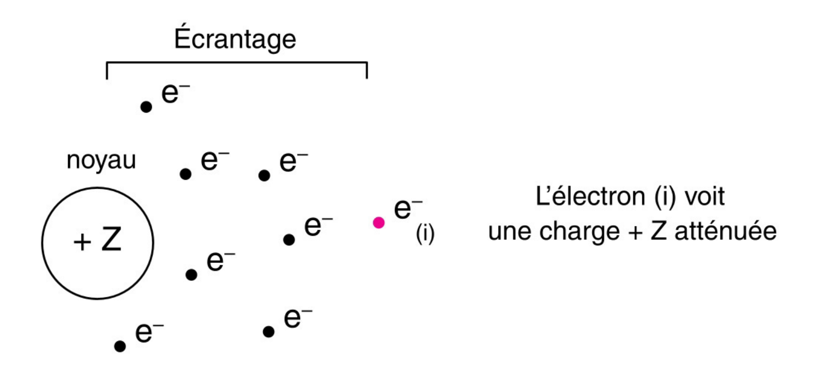
1. EN QUELQUES MOTS...

Il est impossible d'obtenir précisément l'énergie d'un électron dans un système polyélectronique. Le modèle de Slater permet de le faire de manière approchée. Ce modèle envisage de calculer l'énergie associée à chaque orbitale atomique en supposant que tous les électrons ne ressentent pas de façon identique la charge du noyau.

Ainsi, il va être possible de comparer la plus ou moins grande **stabilité** de certaines configurations électroniques, sachant que plus un système est stable, plus son énergie est faible.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Les électrons d'un atome polyélectronique ne voient pas tous la charge du noyau de la même manière. Pour un électron externe, les électrons internes forment **un écran** à la charge du noyau. Cet écrantage transforme la charge Z du noyau vue par cet électron en une charge Z* appelée **charge effective**.



On cherche donc à déterminer l'écrantage que produit chaque électron sur un électron qui appartient à une orbitale atomique « i »

► Constantes d'écran

Pour cela, on classe les orbitales atomiques en plusieurs groupes qui vont générer différents « écrantages » :

(1s) ; (2s ; 2p) ; (3s ; 3p) ; (3d) ; (4s ; 4p) ; (4d) ...

L'écrantage produit par un électron sur un autre est caractérisé par une **constante d'écran** qui dépend de la position de chaque électron (celui qui fait écran et celui qui subit).

La constante d'écran liée à l'effet d'un électron « j » sur un électron « i » se note $\boldsymbol{\sigma_{j \to i}}$

Seuls les électrons situés entre l'électron considéré « i » et le noyau peuvent faire écran. Plus un électron est éloigné de celui considéré, plus il l'écrante.

La constante d'écran σ_i de l'électron i est obtenue en additionnant les facteurs d'écran $\sigma_{j \to i}$ induits par tous les électrons situés entre cet électron et le noyau. Ceci traduit l'écrantage des électrons appartenant au même groupe ou aux groupes inférieurs. Les constantes d'écran sont données dans le tableau suivant :

Électron considéré : i / Électron faisant écran : j	1s	2s ; 2p	3s ; 3p	3d	4s ; 4p	4d
1s	0,30	0,85	1	1	1	1
2s ; 2p		0,35	0,85	1	1	1
3s ; 3p			0,35	1	0,85	1
3d				0,35	0,85	1
4s ; 4p					0,35	1
4d						0,35

► **Charge effective**

La **charge effective** (Z^*) du noyau perçue par l'électron « i » est égale à la charge réelle du noyau (Z) corrigée de la somme de tous les écrantages.

$$Z^* = Z - \Sigma\sigma_{j \to i}$$

► **Énergie orbitalaire selon Slater**

Slater associe à une orbitale atomique de nombres quantiques n et ℓ, une énergie $E_{(n,l)}$ appelée **énergie orbitalaire**. Elle est calculée à l'aide de la relation suivante, obtenue par analogie avec l'expression de l'énergie des orbitales des ions hydrogénoïdes (Fiche 36).

$$E_{(n,\ell)} = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2$$

$E_{(n,l)}$: énergie orbitalaire en électron-volt (eV)

Z^* : charge effective

n : nombre quantique principal

C'est la comparaison des énergies orbitalaires de deux entités qui va permettre de déterminer l'entité la plus stable.

3. EN PRATIQUE…

La configuration électronique de l'atome de fer (Z = 26) se note :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$$

(L'orbitale 4s est remplie avant la 3d selon la règle de Klechkovski) (Fiche 38).

L'ion Fe^{2+} est formé par perte de deux électrons. On pourrait donc envisager d'arracher ces deux électrons soit de la sous-couche 3d, soit de la sous-couche 4s.

$$(Fe)\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^6}\ 4s^2 \rightarrow (Fe^{2+})\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^4}\ 4s^2$$

ou

$$(Fe)\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ \mathbf{4s^2} \rightarrow (Fe^{2+})\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ \mathbf{4s^0}$$

Afin de savoir quelle est la configuration la plus stable ($3d^4\ 4s^2$ ou $3d^6\ 4s^0$), calculons à l'aide du modèle de Slater les énergies des orbitales dont le remplissage diffère (3d et 4s).

► Configuration 1 → $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^2$

• Énergie de l'orbitale atomique 4s (notée E_{4s})

Chaque électron sur la couche 4s est écranté par 2 électrons de la couche 1s, 8 électrons de la couche 2s et 2p, 8 électrons de la couche 3s et 3p et enfin 4 électrons de la couche 3d, sans oublier l'écrantage de l'autre électron présent sur la couche 4s.

$$\underbrace{1s^2}\ \underbrace{2s^2\ 2p^6}\ \underbrace{3s^2\ 3p^6}\ \underbrace{3d^4}\ 4s^2$$

Ainsi,

$$\sigma_{4s} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 0{,}85) + (4 \times 0{,}85) + (1 \times 0{,}35) = 20{,}55.$$

La charge effective vue par chaque électron de la couche 4s vaut donc :

$$Z^*_{4s} = 26 - 20{,}55 = 5{,}45$$

L'énergie orbitalaire de chaque électron 4s vaut :

$$E_{4s} = -\,13{,}6 \times \left(\frac{5{,}45}{4}\right)^2 = -\,25{,}25 \text{ eV.}$$

• Énergie orbitalaire de l'orbitale atomique 3d (notée E_{3d})

Considérons un électron de la couche 3d. Il subit l'écrantage de 2 électrons 1s, des 8 électrons 2s et 2p, des 8 électrons 3s et 3p, sans oublier les 3 autres électrons de l'orbitale 3d.

$$\underbrace{1s^2}\ \underbrace{2s^2\ 2p^6}\ \underbrace{3s^2\,3p^6}\ 3d^4\,4s^2$$

Ainsi, la constante d'écran vaut :

$$\sigma_{3d} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 1) + (3 \times 0{,}35) = 19{,}05.$$

La charge effective pour l'électron considéré est :

$$Z^*_{3d} = 26 - 19{,}05 = 6{,}95$$

L'énergie orbitalaire de l'électron 3d est :

$$E_{3d} = -\,13{,}6 \times \left(\frac{6{,}95}{3}\right)^2 = -\,72{,}99 \text{ eV.}$$

• Énergie orbitalaire des électrons 3d et 4s

Les quatre électrons sur l'orbitale atomique 3d et des deux électrons sur l'orbitale atomique 4s ont une énergie orbitalaire E telle que :

$$E = 4\ E_{3d} + 2\ E_{4s} = -\,342{,}46 \text{ eV.}$$

► Configuration 2 → $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$ $4s^0$

On réalise le même travail que précédemment, à la différence qu'il n'y a plus d'électrons sur la sous-couche 4s à considérer.

• Énergie orbitalaire de l'orbitale atomique 3d (notée E_{3d})

$$\sigma_{3d} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 1) + (5 \times 0{,}35) = 19{,}75.$$

La charge effective perçue par l'électron considéré est :

$$Z^*_{3d} = 26 - 19{,}75 = 6{,}25$$

L'énergie orbitalaire de l'électron 3d est :

$$E_{3d} = -13{,}6 \times \left(\frac{6{,}25}{3}\right)^2 = -59{,}03 \text{ eV}.$$

• Énergie orbitalaire des électrons 3d

Les six électrons sur l'orbitale atomique 3d ont une énergie orbitalaire E′ telle que

$$E' = 6\,E_{3d} = -354{,}2 \text{ eV}.$$

L'énergie orbitalaire des électrons 3d et 4s (et donc de l'ion dans sa globalité) est plus basse dans le cas où les électrons sont arrachés à la sous-couche 4s.

$$(Fe^{2+})\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^6}\ \mathbf{4s^0}$$

Cette configuration électronique (configuration n° 2) est donc plus favorable que l'autre. En règle générale, lors de la formation d'un ion, les électrons situés sur les couches les plus externes (« n » plus grand) seront arrachés en premier.

40 La classification périodique

1. EN QUELQUES MOTS…

Dimitri Mendeleïev (1843–1907) proposa le premier un tableau regroupant les 63 éléments chimiques connus à son époque. La classification périodique actuelle, également appelée table de Mendeleïev, classe par **numéro atomique croissant** tous les éléments chimiques naturels ($Z \leq 93$) et artificiels ($Z > 93$). Cette table (Annexe D) permet d'obtenir rapidement la configuration électronique des éléments et fait apparaître des regroupements selon certaines **propriétés chimiques et physiques**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés par numéro atomique (Z) croissant.

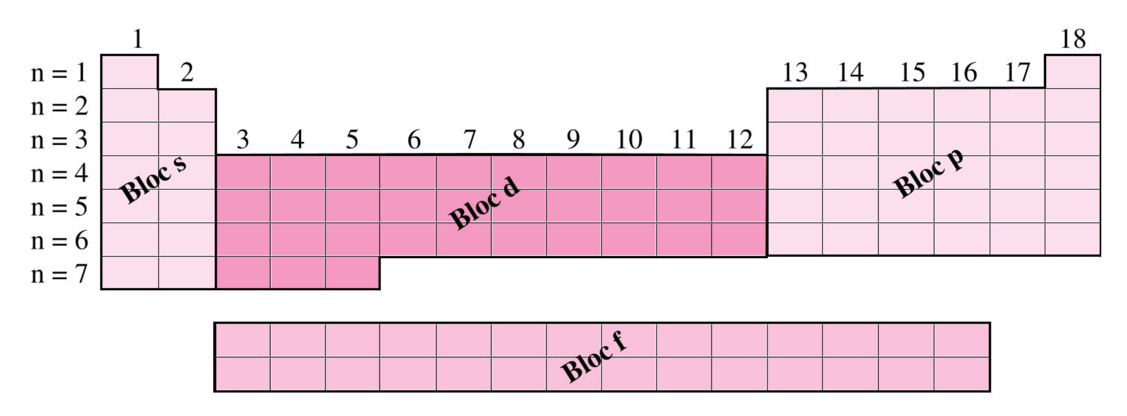
Les lignes correspondent au remplissage des niveaux électroniques d'énergies voisines : les éléments ayant le même nombre quantique principal « n », sont placés dans la même ligne, ou **période**. Ainsi, on débute une nouvelle ligne lorsque l'on commence le remplissage d'une nouvelle couche électronique (changement de « n »).

Rang de la période	1	2	3	4	5	6	7
Nombre quantique principal	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7
Sous couche	1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 4p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	32

Le nombre de colonnes dans la classification est défini par le nombre d'électrons présents au sein des sous-couches. Pour des raisons pratiques, la classification compte 18 colonnes. Les éléments des niveaux n = 6 et n = 7, de sous-couche « f » sont portés dans deux lignes supplémentaires.

Tous les éléments d'une même période « n » possèdent la même configuration électronique de **cœur**.

On distingue différents blocs (s, p, d et f) du nom de la sous-couche partiellement ou totalement remplie :



Les **électrons de valence** sont ceux dont le nombre quantique principal « n » est le plus grand ou qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage. Tous les éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence.

On dit qu'ils appartiennent à la même **famille** et présente des propriétés chimiques similaires. On distingue :

Colonne 1 (sauf l'hydrogène) : famille des alcalins
Colonne 2 : famille des alcalino-terreux
Colonne 17 : famille des halogènes
Colonne 18 : gaz nobles ou gaz rares

75 % des éléments sont des métaux. Ils sont situés à gauche et au centre de la classification. (sauf l'hydrogène). Les métaux ont des propriétés communes : éclat métallique, conductivités électriques, conduction de la chaleur, propriétés mécaniques (malléabilité, ductilité).

NON MÉTAUX ←

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
n = 1	H																	He
n = 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
n = 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
n = 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
n = 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
n = 6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
n = 7	Fr	Ra	Ac	Rf	Dd													

→ MÉTAUX

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

3. EN PRATIQUE…

- La configuration électronique de l'atome de manganèse (Z = 25) dans son état fondamental est :

  $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ / $4s^2\ 3d^5$
  Électrons de cœur — Électrons de valence

  Il possède 7 électrons de valence et le même nombre d'électrons de cœur que l'argon. Ainsi, la configuration électronique peut s'écrire $[Ar]4s^2 3d^5$ (Fiche 38).

  – Le nombre quantique principal le plus grand dans cette configuration électronique est n=4. L'atome se situe donc dans la 4e ligne.
  – De plus, l'atome possède 7 électrons de valence. Il se place dans la 7e colonne.
  – La dernière sous couche occupée par des électrons est la sous-couche d. Cet atome fait partie du bloc « d ».

  L'atome de manganèse se trouve dans la 4e période, 7e famille.

- Le silicium, élément très présent dans la croûte terrestre, se place dans la 3e ligne. Le nombre quantique principal « n » le plus élevé dans sa configuration électronique est 3.
  – Il se trouve dans la 14e colonne. En tenant compte de la place laissée au bloc « d » dans la classification, la 14e colonne de la 3e ligne constitue la 4e colonne de cette ligne. Le silicium possède donc 4 électrons de valence.
  – La configuration électronique de cet atome est donc : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$, c'est-à-dire $[Ne]3s^2 3p^2$. Étant donnée sa dernière couche occupée, l'atome de silicium fait partie du bloc « p ».

41 Évolution des propriétés au sein de la classification périodique

1. EN QUELQUES MOTS…

La classification périodique établie (Fiche 40 et Annexe D), il est intéressant de suivre l'évolution de certaines caractéristiques physiques ou chimiques des éléments. Donnons ici l'évolution du rayon atomique, de l'énergie d'ionisation, de l'affinité électronique et de l'électronégativité, puis la tendance à l'ionisation et les caractères oxydant ou réducteur des éléments.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Regardons l'évolution des propriétés physiques au sein de la classification périodique :

Propriété	Définition	Évolution dans la classification
Rayon atomique noté : r unité : mètre	Il est assez difficile de définir le rayon d'un atome isolé. On parle plutôt de : • **Rayon des O.A. de valence** : distance entre le noyau et les électrons les plus externes. • **Rayon covalent** : demi-distance entre deux noyaux d'atomes identiques associés par une liaison covalente.	• Le rayon atomique augmente dans une période de la droite vers la gauche. • Le rayon atomique augmente dans une colonne du haut vers le bas. r augmente
Énergie de première ionisation notée : $E.I_1$ unité { J, eV ou kJ.mol^{-1}	Appelée aussi **potentiel d'ionisation**, elle représente l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé à l'état gazeux pour lui arracher un électron, selon : $A_{(g)} \rightarrow A^+_{(g)} + e^-_{(g)}$ • Cette énergie est toujours positive ($E.I_1>0$) ; la réaction est donc endothermique. • Elle s'exprime souvent en eV (1 eV = $1{,}6.10^{-19}$J) ou en kJ.mol^{-1} à l'échelle molaire.	• L'énergie d'ionisation augmente dans une période de la gauche vers la droite. • L'énergie d'ionisation augmente dans une colonne du bas vers le haut. On observe l'évolution inverse du rayon atomique. Énergie d'ionisation augmente

Propriété	Définition	Évolution dans la classification
Affinité électronique notée : $A.E_1$ unité : J, eV ou $kJ.mol^{-1}$	Il faut en premier définir **l'énergie de fixation électronique ou énergie de premier attachement**, notée A_1. Elle représente l'énergie mis en jeu pour apporter un électron supplémentaire à un atome à l'état gazeux, selon : $X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)}$ Cette énergie est souvent négative ($A_1 < 0$), la réaction est donc souvent exothermique. Afin d'avoir des valeurs d'énergie positives, on introduit l'**affinité électronique**, notée $A.E._1$, qui est l'énergie nécessaire pour oxyder un anion M^- jusqu'au stade d'atome élémentaire, selon : $X^-_{(g)} \rightarrow X_{(g)} + e^-$ Ainsi, $A.E._1 = -A_1$	L'affinité électronique varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation. Affinité électronique augmente
Électronégativité notée : χ Pas d'unité	L'**électronégativité** représente l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente (Fiche 42). Dans l'échelle de Pauling, le fluor est par convention l'élément le plus électronégatif, avec $\chi(F) = 4,0$. L'élément le moins électronégatif est le francium $\chi(Fr) = 0,7$.	• L'électronégativité augmente dans une ligne de la gauche vers la droite. • L'électronégativité augmente dans une colonne du bas vers le haut. F Fr Électronégativité augmente

La position des éléments dans la classification renseigne sur certains comportements chimiques, liés à la configuration électronique de la couche de valence :

<table>
<tr><td>Tendance à l'ionisation</td><td colspan="2">Les éléments situés à gauche de la classification périodique (colonne 1 à 14) forment plutôt des cations.
• Les éléments des deux premières périodes vérifient la règle de l'octet (8 électrons sur la couche externe) (Fiche 49).
• Les métaux du bloc d forment des ions très stables lorsque leur couche d est pleine (d^{10}), à moitié pleine (d^5), ou vide (d^0)
• Les éléments dans une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence.
Les éléments de la droite du tableau (colonne 15 à 17) donnent préférentiellement des anions. Lorsque la forme atomique d'un élément est ionisé, la charge de l'ion représente le nombre d'oxydation de l'élément. Il est noté en chiffres romains (Fiche 23).</td></tr>
<tr><td>Caractère oxydant ou réducteur</td><td>• Un oxydant noté Ox, est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons. Un réducteur noté Red, est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs électrons.
Ainsi, $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$.
• Plus l'électronégativité de l'atome est grande, plus son caractère oxydant est marqué. Plus elle est faible, plus son caractère réducteur est fort.</td><td>• Le caractère réducteur est net pour les éléments situés dans la partie gauche du tableau périodique.
• Les métaux sont généralement des réducteurs.
• Les halogènes sont des oxydants.</td></tr>
</table>

3. EN PRATIQUE…

- Comparons les rayons atomiques du carbone $_6C$ et du fluor $_9F$.

  Le rayon du carbone est de 65 pm tandis que celui du fluor est de 41 pm. Ces valeurs confirment le fait que le rayon de l'orbitale atomique de valence diminue le long d'une période. Même si un nombre plus important d'électrons tourne autour du noyau, le rayon atomique est moins élevé. C'est une conséquence directe de la croissance de la charge effective. Le rayon est d'autant plus petit que Z* est grand et que le nombre quantique principal « n » est petit (Fiche 39).

- Comparons à présent leurs énergies de première ionisation $E.I._1$.

  Du point de vue des valeurs, $E.I_1(C) = 11,3$ eV et $E.I_1(F) = 17,4$ eV. Ces valeurs confirment la croissance de l'énergie de première ionisation dans une ligne. Lorsque Z* augmente, il devient de plus en plus difficile d'arracher un électron car il est très attaché au noyau.

- L'énergie de premier attachement pour l'atome d'oxygène vaut – 141 kJ.mol^{-1}. Elle correspond à l'équation $O_{(g)} + e^- \rightarrow O^-_{(g)}$. A_1 étant négatif, la réaction libère de l'énergie (réaction exothermique) et se fait relativement spontanément.

  La capture ultérieure d'électrons par O^- est un processus endothermique en raison des répulsions anion-électrons. Ainsi, $A_2 = 851$ kJ.mol$^{-1} > 0$ pour l'équation $O^-_{(g)} + e^- \rightarrow O^{2-}_{(g)}$.

- Dans la molécule de dioxyde de carbone CO_2, l'oxygène étant placé sur la même ligne et à droite du carbone, il est plus électronégatif que le carbone. C'est donc l'oxygène qui attire le plus les électrons de la liaison covalente.

  En suivant le même raisonnement, dans la molécule SF_6, le fluor attire le plus les électrons des liaisons covalentes établies avec le soufre. Le fluor est dans la période précédant S et dans la colonne suivant S.

- Regardons divers exemples de détermination du degré d'oxydation et d'ionisation :

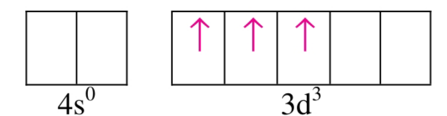
  Le potassium $_{19}K$ possède une configuration électronique $[Ar]4s^1$ puisqu'il possède 19 électrons. Le degré d'oxydation le plus stable du potassium est celui correspondant à la perte d'un électron, soit le degré +I. Le potassium est donc un réducteur.

  De même, le chlore $_{17}Cl$ conduit préférentiellement au degré d'oxydation –I, l'anion Cl^- ayant la configuration électronique de l'argon.

  Le zinc $_{30}Zn$ a une configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$. Les électrons 4s sont retirés en premier (Fiche 39).

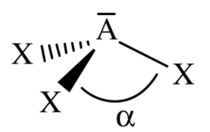
  Ainsi, l'ion stable formé est l'ion zinc Zn^{2+}, de configuration électronique $1s^2$ 2s2 $2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$. Le degré d'oxydation sera donc +II, comme éléments de transition 3d. En revanche, on peut noter des exceptions en particulier les éléments chrome et cuivre.

  Le Chrome $_{24}Cr$ a une configuration Ar $3d^4 4s^2$. L'ion chrome +III (Cr^{3+}), de configuration $3d^3 4s^0$ est stable : la sous-couche d est à moitié pleine. On peut représenter les cases quantiques de cet ion :



  L'ion Chrome +VI (Cr^{6+}) est également stable, les couches d et s étant vides.

- La connaissance de l'évolution de l'électronégativité des atomes dans la classification périodique permet de prévoir la structure moléculaire (Fiche 42). Ainsi, pour les molécules de type PX_3 (avec X un halogène, c'est-à-dire I, Br, Cl ou F), la théorie VSEPR prévoit la géométrie (pyramide trigonale) suivante, avec un angle théorique XAX (noté α) de 109° (Fiche 50) :



  En réalité, l'électronégativité de X joue un rôle majeur. Si l'atome X est très électronégatif, il va attirer à lui le doublet électronique de la liaison X-A. Ce doublet prendra alors moins de place et il y aura moins de répulsion entre les 3 doublets X-A. Ainsi, une électronégativité élevée de X va provoquer une diminution de α, ce qui est le cas :

	X = F	**X = Cl**	**X = Br**	**X = I**
Valeur de l'angle XAX dans PX_3	98°	100,3°	101,5°	102°
Électronégativité de X (selon Pauling)	4,0	3,2	3,0	2,7

42 L'électronégativité

1. EN QUELQUES MOTS…

L'électronégativité, notée **χ** (*khi*), représente l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente. L'électronégativité ne peut pas être mesurée directement. Plusieurs échelles ont été proposées dont les échelles de Mulliken et de Pauling.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Regardons les définitions de l'électronégativité suivant Mulliken et Pauling, ainsi que les conséquences qui en découlent (caractère ionique d'une liaison et moment dipolaire).

- La première définition de l'électronégativité a été donnée par **Mulliken**. Elle s'exprime comme étant la moyenne de l'énergie de première ionisation $E.I_1$ et de l'affinité électronique A.E.

$$\chi = \frac{E.I_1 + A.E.}{2}$$

- L'échelle de **Pauling** est la plus utilisée par les chimistes. L'électronégativité est exprimée à partir de propriétés énergétiques des molécules diatomiques. Par convention, l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif) est fixée à 4. Les autres valeurs en découlent.

  On constate que l'électronégativité croit lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la classification périodique (Fiche 41).



Ces deux échelles sont à peu près concordantes et il existe une formule pour passer d'une échelle à l'autre.

Bien qu'empirique, l'électronégativité constitue une notion fondamentale en chimie, en particulier pour l'étude des composés moléculaires.

Dans une molécule diatomique A—B, considérons l'atome B comme étant plus électronégatif que A [$\chi(B) > \chi(A)$]. Une telle molécule est qualifiée de **polaire**. Ainsi, les électrons de la liaison sont délocalisés vers l'atome B. Pour signifier ce déplacement d'électrons vers l'atome le plus électronégatif, les atomes portent une charge appelée **charge partielle** notée δ. Ainsi, la molécule diatomique se note :

$$^{+\delta}\mathrm{A{-}B}^{-\delta}$$

δ représente une fraction de la charge élémentaire $e = 1{,}6.10^{-19}$C, avec $0 < \delta < 1$. La charge partielle effective de A est $+ q = + \delta \times e$, tandis que la charge partielle effective de B est $- q = - \delta \times e$.

Cette notion de charge partielle mesure le **caractère ionique** de la liaison :

- Si $\delta = 0$, la liaison est apolaire, 100 % covalente : ni A ni B n'attirent les électrons de la liaison.
- Si $\delta = 1$, la liaison est parfaitement ionique. Il y a alors un transfert d'électrons de A vers B. Les atomes deviennent des ions A^+B^-.

La séparation des charges dans la molécule diatomique A—B met en évidence un petit dipôle électrique. Il est possible de définir alors un **moment dipolaire** noté $\vec{\mu}$. Donnons les caractéristiques de ce vecteur moment dipolaire :

$$\vec{\mu}\ \left|\ \begin{array}{l} \text{colinéaire à la liaison} \\ \text{de l'extrémité négative du dipôle vers l'extrémité positive} \\ \|\vec{\mu}\| = q \times d_{AB} \end{array}\right.$$

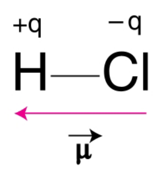
La norme du moment dipolaire se calcule comme étant le produit de la charge partielle effective q par la distance entre les atomes A et B, notée d_{AB}. Elle s'exprime en Coulomb-mètre (C.m) dans le système international. Comme cette grandeur est très petite, on préfère utiliser le Debye (D), sachant que 1 D = $3{,}33.10^{-30}$ C.m.
On représente alors le moment dipolaire :

+q −q
A—B
$\vec{\mu}$

L'orientation du moment dipolaire du pôle négatif vers le pôle positif résulte d'une convention. Même s'il agit d'un consensus, notons que certains ouvrages peuvent mentionner l'orientation contraire.

3. EN PRATIQUE…

- Pour le phosphore, on donne l'énergie de première ionisation $E.I_1$ =11 eV et l'affinité électronique A.E. = 66 kJ.mol^{-1}. Dans l'échelle de Mulliken, $\chi = \frac{E.I_1 + A.E.}{2}$. Pour ramener les valeurs à un ordre de grandeur analogue à celles de l'échelle de Pauling, beaucoup plus employée, il faut utiliser la formule suivante : $\chi = \frac{E.I_1 + A.E.}{516}$ si les énergies sont exprimées en kJ.mol^{-1}.
  Exprimons les énergies en kJ.mol^{-1}. On rappelle que 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J et en utilisant la constante d'Avogadro, 1 eV = 96 320 J.mol^{-1}. Ainsi, $E.I_1$ =11 eV = $1{,}1.10^3$ kJ.mol^{-1}.
  L'électronégativité du phosphore est donc : $\chi = \frac{1{,}1.10^3 + 66}{516} = 2{,}2$. On trouvera dans la classification périodique la valeur de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling : $\chi(P) = 2{,}1$.
- Considérons une molécule de chlorure d'hydrogène HCl. Dans l'échelle de Pauling, $\chi(Cl) = 3{,}0$ et $\chi(H) = 2{,}1$. Le chlore est donc plus électronégatif que l'hydrogène, il attire à lui les électrons de la liaison covalente. On note alors la molécule : $^{+\delta}H—Cl^{-\delta}$. Une charge partielle apparaît sur l'atome de chlore, notée $-\delta$, tandis qu'une charge partielle apparaît sur l'autre atome de la liaison, notée $+\delta$.
  La molécule présente une différence d'électronégativité entre les deux atomes, elle est donc polaire. Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est dirigé de l'atome de chlore vers l'atome d'hydrogène, selon le schéma suivant :



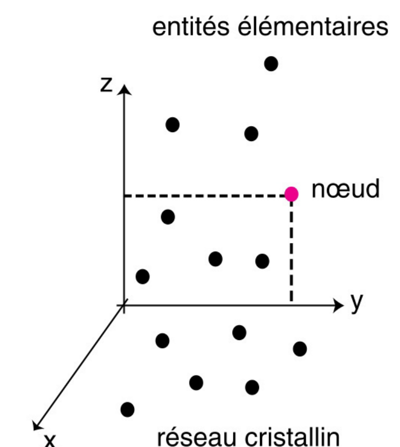
43 Réseau et mailles

1. EN QUELQUES MOTS…

Un solide se compose d'un ensemble d'atomes (ou d'ions dans le cas de solides ioniques) répartis de façon spécifique dans un espace à 3 dimensions. Selon la nature du solide, l'organisation spatiale des atomes va varier. Il faut donc disposer de moyens qui vont permettre de décrire la structure d'un solide.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

On décrit la structure d'un solide comme étant la répétition dans tout l'espace d'un même motif atomique. Dans ce but, on définit le **réseau cristallin** qui se compose d'un ensemble de points dans l'espace nommé **nœuds**. Ces derniers seront occupés par des atomes ou des ions (**entités élémentaires)**.

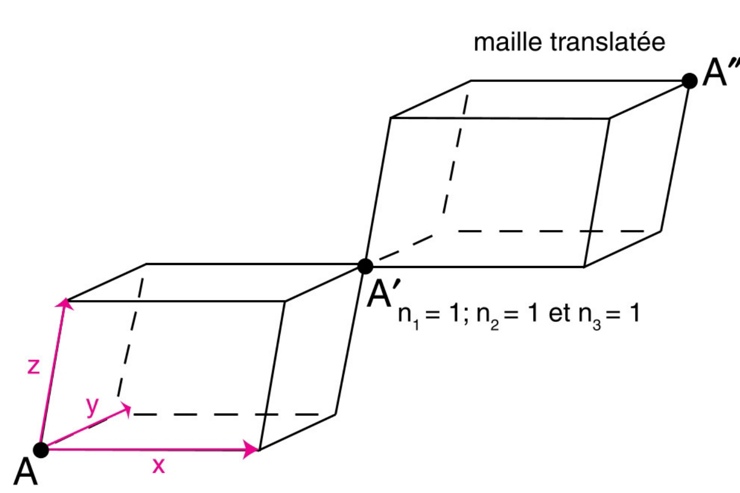


Une **maille** est une portion de réseau dont la translation permet de reconstituer tout le réseau par juxtaposition.

La translation se fait selon 3 vecteurs tangents aux arêtes de la maille, pondérés en coefficients entiers n_1, n_2 et n_3.

Translation de la maille selon :

$$n_1\vec{x} + n_2\vec{y} + n_3\vec{z}$$



Une maille peut donc être définie par une origine, 3 vecteurs de références (notés $\vec{x}$, $\vec{y}$ et $\vec{z}$), et par les valeurs des angles qui séparent ces trois vecteurs.

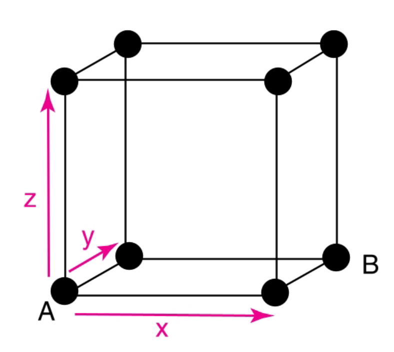
$$\widehat{(\vec{y},\vec{z})} = \alpha \quad \widehat{(\vec{x},\vec{z})} = \beta \quad \widehat{(\vec{x},\vec{y})} = \gamma$$

La combinaison de ces paramètres (valeur des angles, modules des vecteurs de références) permet de définir les types de mailles qui composent les différents solides, soient **7 systèmes cristallins** (hexagonal, cubique, monoclinique, etc.). En fonction de la position des atomes dans la maille (position sur les nœuds et potentiellement au centre de la maille ou des faces de la maille), ces 7 systèmes donnent naissance aux **14 réseaux de Bravais** (annexe C).

3. EN PRATIQUE…

Certains solides cristallisent sous forme de réseaux cubiques. La maille élémentaire (l'un des réseaux de Bravais) est de forme cubique.
Les paramètres du réseau sont les suivants :

$$\|\vec{x}\| = \|\vec{y}\| = \|\vec{z}\| \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$$



Les nœuds du réseau sont donc placés à chaque sommet du cube. La position de chaque nœud peut être obtenue par simple translation selon les trois vecteurs définis sur la maille.
Par exemple, la position du nœud B s'obtient par translation de A selon un vecteur :

$$\overrightarrow{AB} = 1\,\vec{x} + 1\,\vec{y}$$

Un autre réseau, nommé triclinique, est défini par les paramètres suivants :

$$\|\vec{x}\| \neq \|\vec{y}\| \neq \|\vec{z}\| \quad \text{et} \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$$

Représentée en début de fiche, cette maille élémentaire ressemble à un pavé penché.

44 Structures compactes et non compactes

1. EN QUELQUES MOTS...

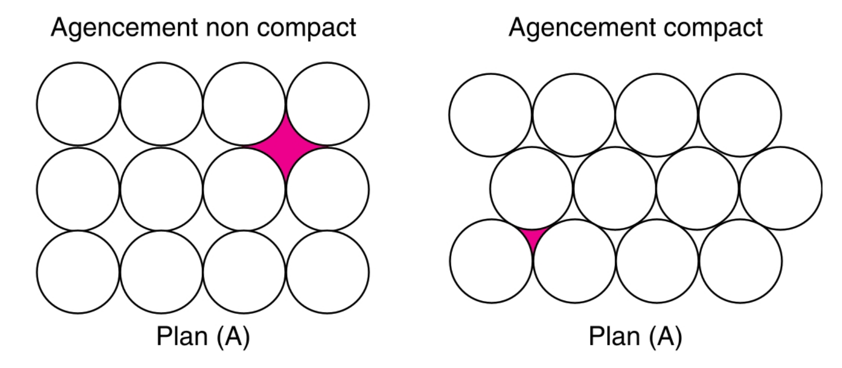
Dans la nature, les structures solides sont formées par des empilements d'atomes. Selon la manière dont les atomes vont être agencés, il va apparaître différentes structures cristallines telle que la structure cubique, hexagonale, etc. Cependant, certaines dispositions d'atomes vont donner lieu à plus de « vide » que d'autres. On fera alors la distinction entre les structures **compactes** et **non compactes**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Un solide s'obtient en empilant plusieurs **couches d'atomes**. Pour simplifier, on assimile les atomes à des sphères dures.

Dans un plan, ces sphères vont se placer de façon tangente selon deux modes :

- Peu d'espace (**interstices**) entre les atomes : mode compact
- Interstices importants entre les atomes : mode non compact



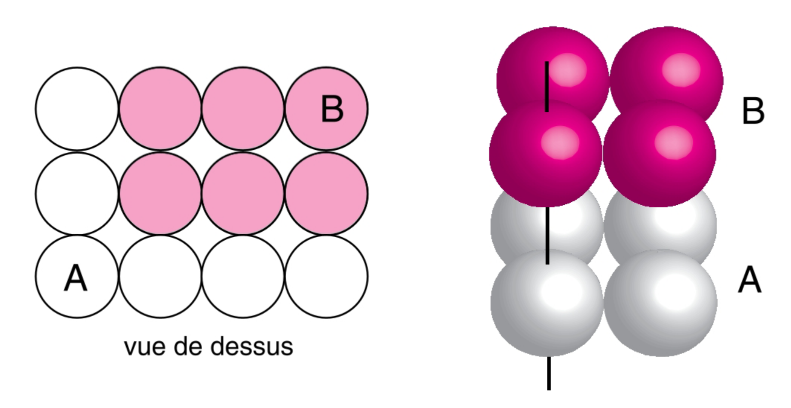
Sur ces deux types de premier plan (A) va venir se positionner une seconde couche (B) d'atomes, puis une troisième couche (C) le cas échéant.

Ces différents types d'empilements vont donner naissance aux différents types de mailles cristallines.

► Structure cubique simple (non compacte)

Sur une première couche (A) **non compacte**, on pose une seconde couche (B) **non compacte** elle aussi.

Les deux couches sont positionnées de façon à aligner les centres des atomes.

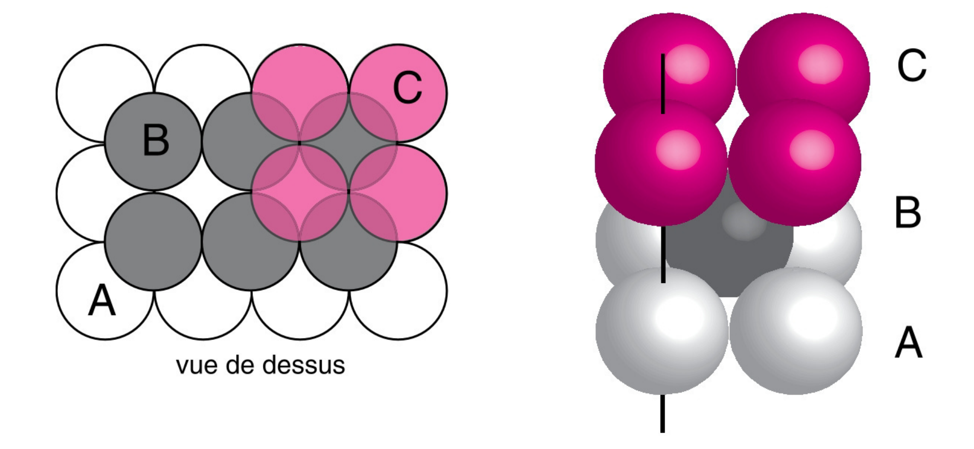


La maille (cubique simple) est donc un cube qui possède un atome placé à chacun de ses sommets.

► Structure cubique centrée (non compacte)

Sur une première couche (A) **non compacte**, on pose une seconde couche (B) **non compacte** elle aussi, de telle façon que chaque atome de la couche (B) vienne se caler entre 4 atomes de la couche (A).

Sur cette couche (B), on place une couche (C) strictement identique en position à la couche (A).



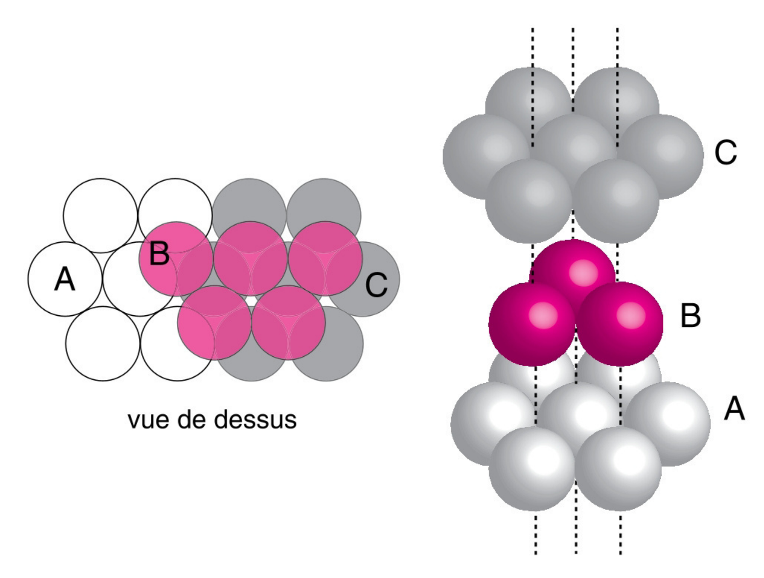
La maille (cubique centrée) est donc formée d'un cube qui possède un atome placé à chacun de ses sommets ainsi qu'un atome au centre du cube.

On remarque dans cette structure que les atomes des couches (A) et (C) ne se touchent pas. Seule l'atome central est au contact de tous les autres atomes présents dans la maille.

► Structure hexagonale (compacte)

Sur une première couche (A) compacte, on pose une seconde couche (B) compacte elle aussi, de telle façon que chaque atome de la couche (B) vienne se caler entre 3 atomes de la couche (A).

Sur cette couche (B), on place une couche compacte (C) strictement identique en position à la couche (A).



Cette maille est en forme d'hexagone. Elle se compose de 12 atomes présents aux sommets, de 2 atomes au milieu de chaque face, et de 3 atomes dans le plan central de la maille.

À nouveau, le contact entre les trois plans se fait par l'intermédiaire de la couche (B).

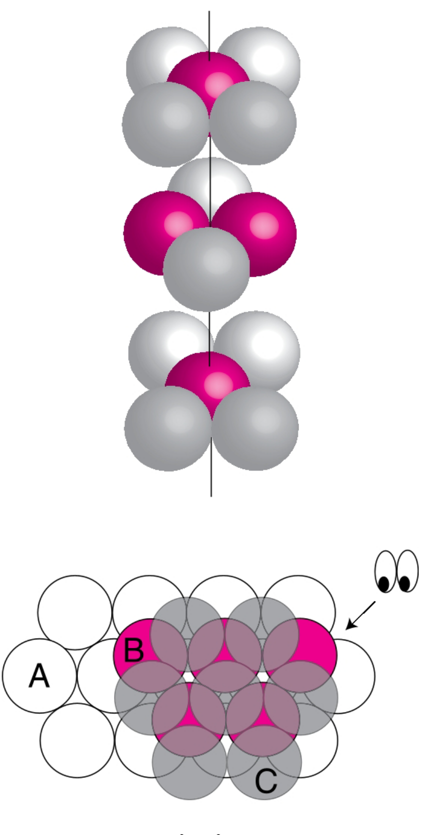
► Structure cubique faces centrées (compacte)

Sur une première couche (A) compacte, on pose une seconde couche (B) compacte elle aussi, de telle façon que chaque atome de la couche (B) vienne se caler dans un interstice de la couche (A).

Sur cette couche (B), on place une couche compacte (C) décalée par rapport à la couche (A). Chaque atome de la couche (C) est centré sur un interstice de la couche (A).

Afin de faciliter la représentation « cubique » de cette structure, on a pour habitude d'observer l'empilement selon une direction oblique (voir le schéma).

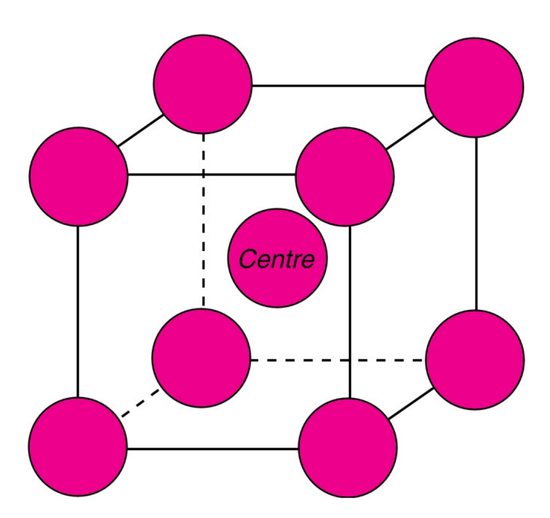
La maille cubique faces centrées est donc formée d'un cube qui possède un atome placé à chacun de ses sommets ainsi qu'un atome présent au centre de chaque face du cube.



vue de dessous

3. EN PRATIQUE…

Le baryum cristallise avec une structure cubique centrée. Cela signifie que la maille élémentaire de ce solide est de forme cubique.



Le centre du cube ainsi que chaque sommet du cube sont occupés par un atome de baryum. On peut donc schématiser la maille élémentaire du baryum (Ba).

Gardons à l'esprit que cette représentation n'est pas tout à fait exacte, car dans la structure cubique centrée, l'atome central est tangent à tous les autres atomes présents dans la maille (Fiche 46).

45 Nombre d'atomes par maille

1. EN QUELQUES MOTS...

Une maille est la structure élémentaire reproduite à l'infini qui compose un solide. Selon la position des atomes au sein d'une maille, on obtient différentes structures cristallines. Cependant, certains atomes vont appartenir à plusieurs mailles voisines et vont donc être « **partagés**».

Il est donc important de connaître avec précision le nombre d'atomes qui compose une maille : le **nombre propre d'entité élémentaire**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Pour connaître le **nombre d'atomes propres** à chaque maille, on applique les modes de calcul (voir ci-contre) et on **somme** les parts d'atomes contenues effectivement dans une maille.

3. EN PRATIQUE...

- Le système cubique faces centrées est composé d'une maille cubique qui possède un atome à chacun de ses sommets et un atome au centre de chaque face.

  Chaque atome placé au sommet compte pour $\frac{1}{8}$ car partagé entre huit mailles.

  Chaque atome placé en centre d'une face compte pour $\frac{1}{2}$ car partagé entre deux mailles.

  Le nombre total d'atomes propres à la maille est donc :

$$\underbrace{8}_{8\text{ sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{6\text{ faces}} \times \frac{1}{2} = 4$$

- La structure hexagonale compacte est composée d'une maille hexagonale dans laquelle 3 plans A, B, C sont superposés (Fiche 44). Les plans A et C contiennent respectivement 7 atomes (6 au sommet de la face hexagonale et un au centre de la face). Le plan B contient 3 atomes.

  Chaque atome du plan B est compris dans la maille et compte pour 1.

  Dans les plans A et C, l'atome au centre de l'hexagone pour $\frac{1}{2}$ car partagé entre deux mailles tandis que les atomes situés sur un sommet de l'hexagone comptent pour $\frac{1}{6}$ car partagé entre six mailles.

  Le nombre total d'atomes en propre à la maille est donc :

$$\underbrace{1 \times \frac{1}{2} + 6 \times \frac{1}{6}}_{\text{Plan A}} + \underbrace{3}_{\text{Plan B}} + \underbrace{1 \times \frac{1}{2} + 6 \times \frac{1}{6}}_{\text{Plan C}} = 6$$

Position de l'atome	Nombre d'atome en propre	Représentation
Un atome placé au centre d'une maille (cubique dans ce cas) appartient entièrement à la maille considérée : il n'est pas partagé.	Un atome central contribue pour **1 atome propre à la maille**	
Une entité élémentaire placée au centre d'une face (structure **face centrée**) va appartenir pour moitié à la maille considérée, et pour moitié à la maille adjacente. Seule la moitié de cet atome va donc réellement participer à l'occupation de volume dans la maille.	Un atome centré sur une face contribue pour $\frac{1}{2}$ **atome propre à la maille**	
Une entité élémentaire placée à l'un des sommets d'une maille va être partagée entre l'ensemble des mailles adjacentes : **8 pour les structures cubiques**	Un atome placé au sommet d'une structure cubique contribue pour $\frac{1}{8}$ **atome propre à la maille**	
Une entité élémentaire placée à l'un des sommets d'une maille va être partagée entre l'ensemble des mailles adjacentes : **6 pour la structure hexagonale**	Un atome placé au sommet d'une structure hexagonale contribue pour $\frac{1}{6}$ **atome propre à la maille**	

46 Le paramètre de maille

1. EN QUELQUES MOTS…

Un réseau cristallin peut être décrit par la maille élémentaire qui le compose. Les caractéristiques de cette maille sont définies à l'aide de plusieurs paramètres que l'on nomme les **paramètres de maille** (normes des 3 vecteurs unitaires et angles qui séparent ces vecteurs).

Dans le cas des motifs les plus simples, on exprime le **paramètre de maille principal** en fonction du rayon des atomes présents dans la maille.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un solide est formé d'une superposition de couches d'atomes. Selon le mode d'empilement compact ou non de ces entités, on obtient différentes structures cristallines (Fiche 44).

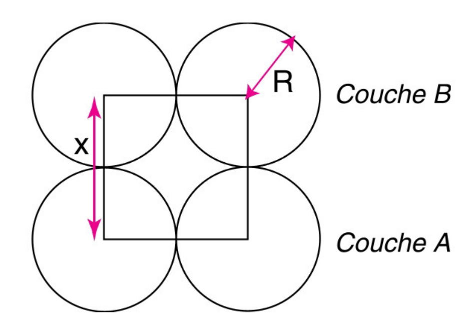
Les dimensions de la maille formée par empilement d'atomes peuvent être reliées aux valeurs des rayons des atomes contenus dans la maille. Pour ce faire, on assimile les atomes à des **sphères parfaites** de rayon « R ».

Le paramètre de maille principal (en général la norme d'un des vecteurs unitaires) se déduit en étudiant quels atomes sont tangents au sein de la maille. Dans les structures cubiques, les 3 vecteurs unitaires ont la même norme et tous les angles sont égaux à 90° : on ne définira donc qu'un seul paramètre de maille.

▶ Structure cubique simple

$$\left(\left\|\vec{x}\right\| = \left\|\vec{y}\right\| = \left\|\vec{z}\right\| \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90° \right)$$

Dans cette structure cristalline, les atomes sont tangents selon le côté d'un cube d'arête « x »



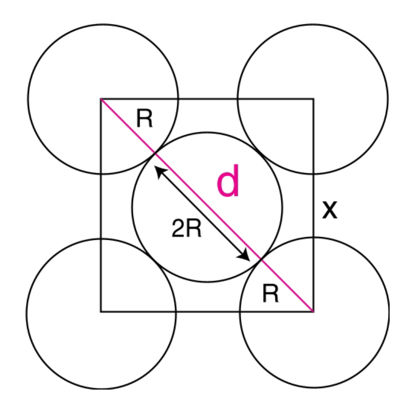
Le côté du cube a pour longueur deux fois le rayon d'un atome.

Paramètre de maille :
$x = R + R = 2R$

▶ Structure cubique faces centrées

Cette structure se présente sous forme d'un cube dont chaque sommet est occupé par un atome. De plus, un atome est centré sur chaque face de la maille.

Il faut se rappeler que dans cette structure, les atomes sont tangents selon la **petite diagonale** du cube (soit la diagonale d'une face).



Le paramètre de maille se détermine en menant un raisonnement en deux temps :

1) On exprime la petite diagonale du cube en fonction du paramètre de maille « x »
2) On relie le rayon d'un atome à la petite diagonale du cube « d ».

Il est possible d'inscrire un triangle rectangle au sein de chaque face du cube (de forme carrée). L'hypoténuse correspond alors à la diagonale d'un carré d'arête « x ». En utilisant le théorème de Pythagore dans ce triangle rectangle :

$$x^2 + x^2 = d^2 \Rightarrow d = x\sqrt{2}$$

Trois atomes sont tangents selon cette diagonale, donc : $d = R + 2R + R = 4R$.

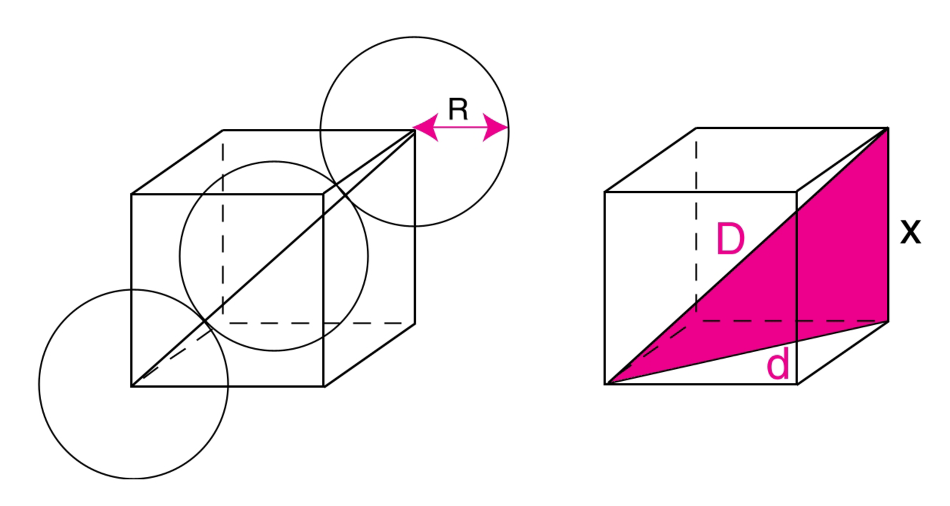
Il est enfin possible d'exprime le paramètre de maille « x » en fonction du rayon d'un atome :

$$x\sqrt{2} = 4R \Rightarrow x = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\,R\sqrt{2}$$

► **Structure cubique centrée**

Cette structure cristalline composée de trois couches d'atomes est cubique. Elle possède un atome en son centre et à chacun de ses sommets. On rappelle que seul l'atome central est tangent à tous les autres atomes de la maille (donc selon la **grande diagonale** du cube).

À nouveau, on raisonne en deux temps pour trouver le rapport qui existe entre le paramètre de maille « x » et le rayon des atomes « R ».



Trois atomes sont tangents selon la grande diagonale (D) du cube.

$$D = R + 2R + R = 4R$$

De plus, la grande diagonale du cube joue le rôle d'hypoténuse pour le triangle rectangle représenté en rouge dans la maille. On applique le théorème de Pythagore dans ce triangle rectangle.

$$d^2 + x^2 = D^2 \quad \text{or} \quad d = x\sqrt{2} \quad \textit{(petite diagonale)}$$

$$D^2 = (x\sqrt{2})^2 + x^2$$

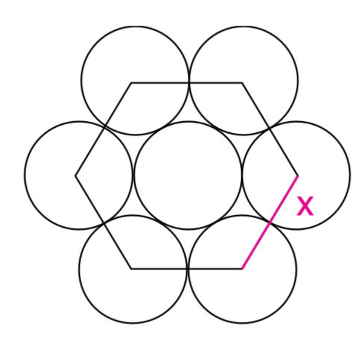
$$= 2x^2 + x^2 = 3x^2$$

On peut alors exprimer le paramètre de maille « x » en fonction du rayon « R » d'un atome.

$$D^2 = (4R)^2 = 3x^2 \Rightarrow x = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

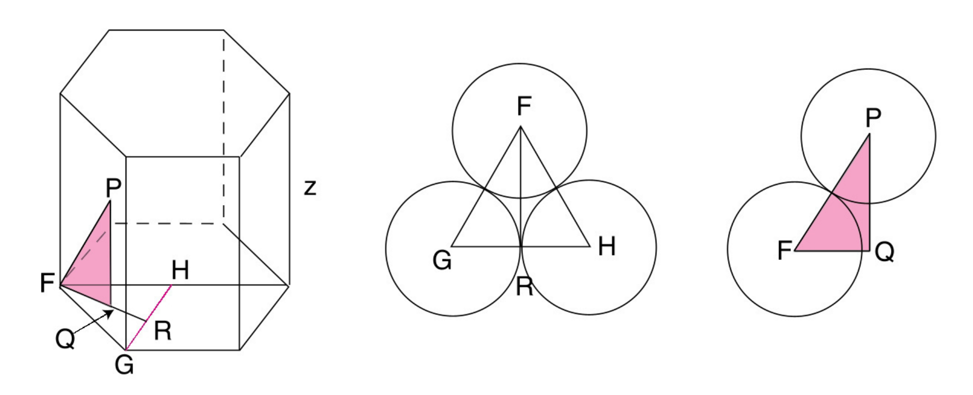
► Structure hexagonale compacte

Cette structure cristalline est en forme de parallélépipède à base hexagonale. Hormis les paramètres d'angle, deux paramètres de longueurs de vecteurs unitaires vont être à déterminer : le côté de l'hexagone « x » et la hauteur de la structure « z ».



Deux atomes sont tangents selon le côté de l'hexagone :
$x = 2R$

La hauteur de la maille est plus complexe à déterminer. Il faut travailler dans deux triangles et utiliser à nouveau le théorème de Pythagore. Un atome de la couche (B), tangent aux deux autres couches d'atomes, est disposé au point P.



Dans le triangle rectangle FGR, on a : $GR^2 + FR^2 = FG^2$

$$\Rightarrow FR^2 = FG^2 - GR^2 = (2R)^2 - R^2 = 3R^2$$

Dans le tétraèdre régulier (FGHP), la projection du point P noté Q est telle que :

$$FQ = \frac{2}{3}FR \text{ (Propriété des tétraèdres)}$$

Ce qui nous permet d'obtenir la longueur $FQ = \frac{2}{3}\sqrt{3R^2} = \frac{2R}{\sqrt{3}}$

Dans le triangle rectangle FQP, on a : $FP^2 = FQ^2 + QP^2$

$$QP^2 = FP^2 - FQ^2 = (2R)^2 - \frac{4R^2}{3}$$

$$QP^2 = \frac{8R^2}{3} \Rightarrow QP = \frac{2R}{\sqrt{3}}\sqrt{2}$$

Au final, la hauteur totale de la maille « z » vaut :

$$z = 2QP = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

3. EN PRATIQUE…

Le cuivre cristallise sous forme cubique faces centrées. Connaissant le rayon atomique du cuivre (135 picomètres), on peut calculer le paramètre de maille de cette structure.
On a démontré la relation qui existe entre la valeur de l'arête du cube et le rayon d'un atome.

$$x = 2R\sqrt{2}$$

Dans le cas du cuivre, la maille cubique sera d'arête égale à :

$$x = 2\sqrt{2} \times 135 = 381{,}8 \text{ pm}$$

47 Compacité d'une structure

1. EN QUELQUES MOTS...

La compacité notée τ (*tau*) représente le **taux de remplissage** d'une structure cristalline donnée par des atomes. Cette grandeur est généralement exprimée en pourcentage. Ce **taux d'occupation** réel de l'espace est directement lié à la masse volumique du cristal.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

En admettant que les atomes sont des sphères parfaites, la **compacité** « τ » est égale au rapport du volume occupé par les atomes par le volume de la maille cristalline :

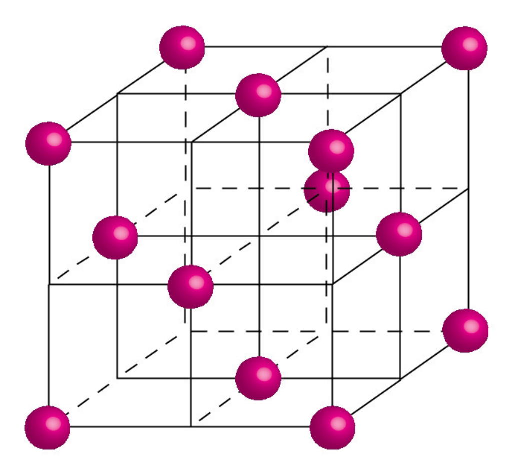
$$\tau = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}} \times 100$$

Le volume occupé par les atomes est égal au nombre d'atomes inclus dans la maille (le nombre d'**atomes propres à la maille** est noté « N ») multiplié par le volume d'un atome (sphère de rayon « R ») :

$$\text{Volume total occupé par les atomes} = \frac{4}{3}\pi R^3 \times N$$

3. EN PRATIQUE...

Déterminons la compacité d'une structure cristalline de type « cubique faces centrées ».



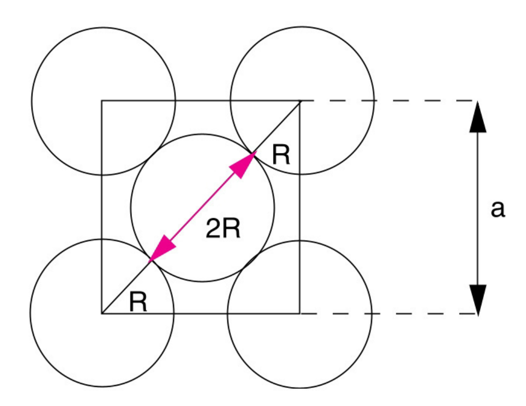
Dans cette structure, 1/8 des atomes localisés aux sommets du cube sont compris dans la maille et 1/2 des atomes localisés aux centres des faces sont inclus dans le cube. On en déduit que le nombre d'atome en propre vaut :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \qquad \text{(Fiche 45)}$$

Le motif géométrique de la maille est un cube d'arête « a », on en déduit donc que :

$$\text{Volume de la maille} = a^3$$

Il faut ensuite trouver une relation entre « a » et « R ». Sur la diagonale d'une face du cube, les trois atomes sont tangents. Représentons une face en modèle compact.



On déduit que la diagonale de la face vaut :

$$a\sqrt{2} = R + 2R + R = 4R \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

(Fiche 46)

On peut donc calculer la compacité de la structure :

$$\tau = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \times \mathbf{4}}{\mathbf{a^3}} \times 100 = \frac{16\pi R^3}{3a^3}$$

En remplaçant « R » par sa valeur, il advient alors :

$$\tau = \frac{16\pi R^3}{3a^3} = \frac{16\pi\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{3a^3} = \frac{16\pi a^3(\sqrt{2})^3}{3a^3 \text{ ¥ } 4^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx \mathbf{74\ \%}$$

Dans une structure « cubique faces centrées », l'espace est occupé à 26 % par du vide. Cette compacité de 74 % est la plus élevée possible. Elle est également atteinte dans la structure « hexagonale compacte ». Le tableau suivant recense les compacités de différentes structures.

Structure	**Compacité (%)**
Cubique faces centrées	74
Hexagonale compacte	74
Cubique centré	68
Cubique	52

48 Masse volumique d'un solide

1. EN QUELQUES MOTS…

La masse volumique est une caractéristique d'un solide. Il s'agit du rapport entre la masse d'une substance homogène et son volume. Notée « ρ » (*rhô*), elle s'exprime en kilogrammes par mètre cube ($kg.m^{-3}$) et peut se calculer en se rapportant à la maille d'un solide.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

La structure d'un solide peut être parfaitement décrite en la découpant en mailles que l'on reproduit dans tout l'espace (Fiche 43).

On peut donc calculer la masse volumique du solide en calculant la masse volumique de la maille.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Le volume d'une maille est calculable à partir des paramètres qui définissent la maille (Fiche 46).

La « masse » de maille est égale à la masse des atomes compris dans la maille, c'est-à-dire la masse des atomes propres à la maille (Fiche 45).

Si on a « N » atomes propres à la maille, la masse de ces « N » atomes est :

$$\text{masse (atomes)} = \frac{N \times M}{N_A}$$

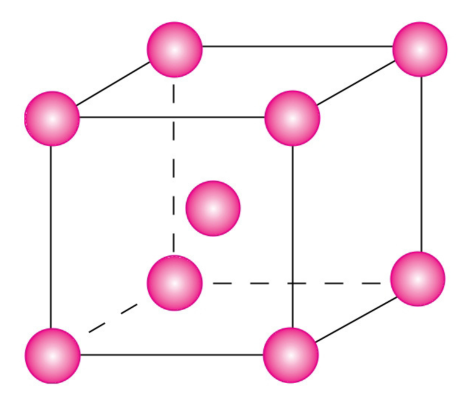
N_A est le nombre d'Avogadro ($6{,}02.10^{23}$ mol^{-1})
M est la masse molaire de l'atome constituant le solide ($g.\ mol^{-1}$)

On a donc :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times \text{volume (maille)}}$$

3. EN PRATIQUE…

Dans un certain domaine de température, le fer cristallise dans le système cubique centré. On se propose de calculer sa masse volumique, sachant que le paramètre de maille « a » vaut alors 0,286 nm. La masse molaire du fer est égale à 55,8 $g.mol^{-1}$.



La maille est de forme cubique. Pour un cube de côté « a », on a donc :

$$V = a^3$$

Dans la structure « cubique centrée », 1/8 des atomes localisés aux sommets du cube sont compris dans la maille. L'atome central en fait totalement partie. On en déduit :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = \mathbf{2}$$

D'où :

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{\mathbf{2} \times M(\text{Fe})}{N_A \times a^3}$$



Attention aux unités : pour que la masse volumique soit exprimée en $kg.m^{-3}$, il est nécessaire d'exprimer toutes les grandeurs en mètres et en kilogrammes.

$$1\ \text{nm} = 1 \times 10^{-9}\ \text{m}$$
$$1\ \text{g} = 1 \times 10^{-3}\ \text{kg}$$

L'application numérique donne :

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{2 \times 55{,}8 \times 10^{-3}}{6{,}02 \times 10^{23} \times (0{,}286 \times 10^{-9})^3}$$

$$\rho(\text{Fe}) = 7\,924\ \text{kg.m}^{-3}$$

49 Le modèle de Lewis

1. EN QUELQUES MOTS…

Ce modèle permet de réaliser simplement une **représentation bidimensionnelle** de molécules à partir de leurs formules brutes.

La représentation de Lewis (1875-1946) repose sur la **mise en commun** par deux atomes de leurs **électrons de valence** afin de former des liaisons. Les doublets électroniques liants et non liants vont alors pouvoir être représentés au sein d'une molécule.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Deux atomes s'associent en mettant en commun chacun un électron de valence (Fiche 38).

Ces électrons sont dits liants et forment alors un **doublet électronique** qui est symbolisé par un tiret.

A•   •A ⇨ A••A ⇨ A—A

a) La règle de l'octet

Cette règle est fondée sur l'hypothèse que les atomes qui s'associent pour former des molécules doivent être entourés d'un **octet** d'électrons au maximum (soit 8 électrons ou 4 doublets).



Ce maximum représente la configuration électronique la plus stable d'un élément, puisqu'un atome entouré de 8 électrons périphériques possède alors la configuration électronique d'un **gaz noble** (tous les électrons de valence appariés).

Une molécule dans laquelle tous les atomes respectent la règle de l'octet constitue donc la forme la plus stable de la molécule.

Il faut noter que cette règle ne s'applique qu'aux atomes de la seconde période de la classification périodique.

b) La règle du duet

Lors de la formation d'une liaison, l'**hydrogène** cherchera aussi à obtenir une configuration stable de gaz noble. Le plus proche dans la classification périodique est l'hélium, gaz rare qui possède deux électrons de valence. L'atome d'hydrogène s'entourera donc de **2** électrons périphériques afin d'obtenir une configuration stable. On parle de **règle du duet**.



c) Structure de Lewis : méthode générale

Dans le but de pouvoir représenter n'importe quelle molécule en accord avec la théorie de Lewis, il est nécessaire de calculer deux termes :

- Le nombre total d'électrons de valence de la molécule (noté V).
- Le nombre d'électrons de valence nécessaire pour que tous les atomes satisfassent la règle de l'octet. Ce nombre « A » est défini par :

$$A = 6N + 2$$

(N étant le nombre d'atomes de la molécule autres que l'hydrogène)

Trois cas se présentent alors :

1) **A = V** : tous les atomes satisfont la règle de l'octet et toutes les liaisons chimiques sont des liaisons simples.
2) **A > V** : tous les atomes satisfont la règle de l'octet mais la molécule contiendra des **liaisons multiples** aussi nommées **insaturations**.

   On définit le paramètre I qui renseigne sur la nature des insaturations.

$$I = \frac{(A - V)}{2}$$

liaisons doubles ou cycle : I = 1
liaisons triples : I = 2

3) **A < V** : tous les atomes ne pourront satisfaire la règle de l'octet. On se doit d'utiliser la règle de l'octet généralisée qui permet alors de rendre égaux les termes A et V, avec

$$A = 2 + 6N_8 + 8N_{10} + 10N_{12}\ldots$$

   (avec N_8 le nombre d'atomes entourés de 8 électrons périphériques, avec N_{10} le nombre d'atomes entourés de 10 électrons périphériques…)

d) Règle de l'octet généralisée

En réalité, la règle de l'octet est strictement limitée aux éléments de la seconde période de la classification périodique. Dans certaines molécules comme PCl_5 ou $SOCl_2$, les atomes de phosphore et de soufre sont entourés d'un nombre d'électrons supérieur à 8, « transgressant » la règle habituelle.

Cela s'explique par l'existence d'orbitales atomiques de type « d » pour ces éléments (Fiche 38).

Ainsi, ces atomes peuvent être entourés au maximum de 18 électrons, ce qui constitue **la règle de l'octet généralisée**.

On tente alors de rendre égaux les termes A et V, avec

$$A = 2 + 6N_8 + 8N_{10} + 10N_{12}\ldots$$

(avec N_8 le nombre d'atomes entourés de 8 électrons périphériques, avec N_{10} le nombre d'atomes entourés de 10 électrons périphériques…)

3. EN PRATIQUE...

Les représentations de Lewis de molécules vont pouvoir être établies par la méthode calculatoire, ou de façon plus empirique pour les molécules simples en s'arrangeant pour que chaque atome respecte la règle de l'octet ou du duet.

▶ **NF_3**

On compte les électrons de valence de chaque atome.

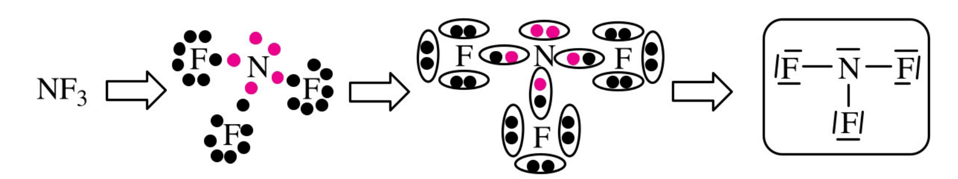
N (Z = 7): $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^3}$ 5 électrons de valence

F (Z = 9): $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^5}$ 7 électrons de valence

Ainsi, $V = 5 + 3 \times 7 = 26$ soit 13 paires

$A = 6 \times N + 2 = 6 \times 4 + 2 = 26$

A = V donc la règle de líoctet est respectée

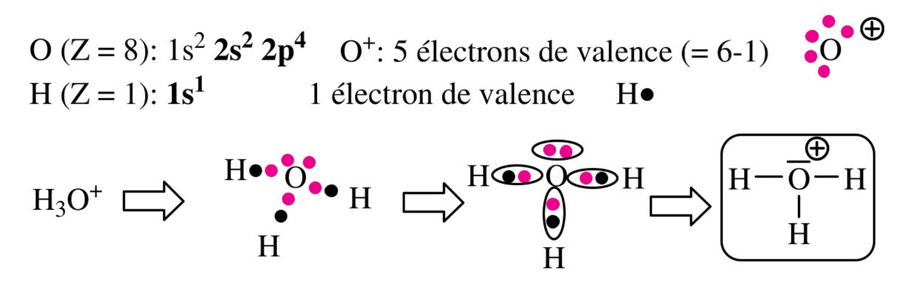


L'azote est globalement entouré de 8 électrons périphériques, ces derniers formant trois **doublets liants** et un **doublet non liant** (car non partagé avec un autre atome).
Le fluor est aussi entouré d'un octet d'électrons (trois doublets non liants, un doublet liant).

▶ **L'ion oxonium H_3O^+**

O (Z = 8): $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^4}$ O^+: 5 électrons de valence (= 6-1)

H (Z = 1): $\mathbf{1s^1}$ 1 électron de valence H•

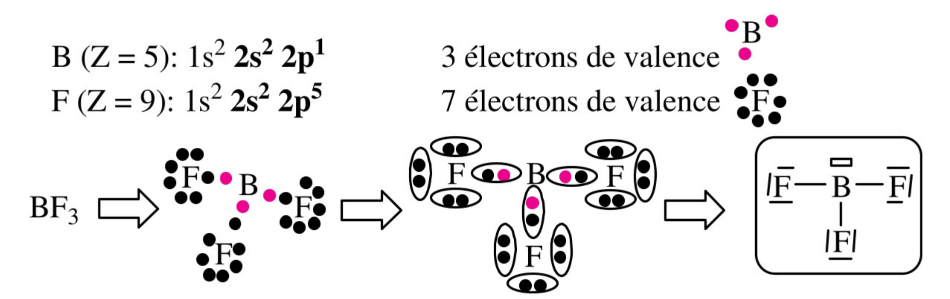


Dans ce cas, l'oxygène respecte la règle de l'octet et est directement entouré de 5 électrons, soit un de moins que sa forme neutre dans la classification périodique. Cet atome est donc électrodéficitaire et porteur d'une charge positive.

▶ **BF_3**

B (Z = 5): $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^1}$ 3 électrons de valence

F (Z = 9): $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^5}$ 7 électrons de valence



Dans ce cas, l'atome de bore ne peut respecter la règle de l'octet. Il est entouré de 6 électrons et possède une **lacune électronique** (doublet manquant) symbolisée par un rectangle. BF_3 est donc électrodéficitaire et en conséquence instable.

► Le méthanal H_2CO

Dans certaines molécules, le respect de la règle de l'octet impose l'écriture de liaisons multiples (doubles ou triples) :

C (Z = 6): $1s^2\ \mathbf{2s^2\ 2p^2}$ — 4 électrons de valence

O (Z = 8): $1s^2\ \mathbf{2s^2\ 2p^4}$ — 6 électrons de valence

H (Z = 1): $\mathbf{1s^1}$ — 1 électron de valence

H_2CO ⇒ H–C(–H)=O ⇒ H—C—H, C=O (|O̲)

► NH_2^-

A = 2 + 6 × 1 = 8 et V = 5 (azote) + 2 (hydrogène) + 1(charge négative) = 8

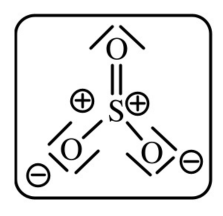
On a A = V. L'azote est directement entouré de 6 électrons, soit un de plus que sa configuration neutre de la classification périodique, d'où sa charge négative.

H—N̄|⊖ (—H)

► SO_3

A = 2 + 6 × 4 = 26 et V = 6 (soufre) + 3 × 6 (oxygène) = 24

On a A > V. Tous les atomes respectent la règle de Lewis mais il existe une insaturation (I = (26 – 24)/2).



► IF_4^+

A = 2 + 5 × 6 = 32 et V = 7 (iode) + 4 × 7 (fluor) – 1 (charge positive) = 34

A < V donc on doit utiliser la règle de l'octet généralisée pour égaliser les termes A et V. On aura A = 34 si

$$A = 34 = 2 + 6\underbrace{N_8}_{=4} + 8\underbrace{N_{10}}_{=1}$$

Un des atomes devra être globalement entouré de 10 électrons périphériques :

|F̲—I̲⊕—F̲| (avec deux |F̲| liés à I)

50 Représentation spatiale : la théorie VSEPR

1. EN QUELQUES MOTS...

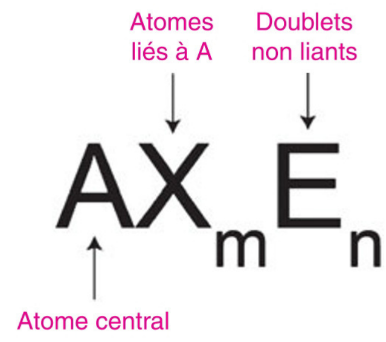
La théorie de Lewis permet de déterminer la répartition des électrons sous forme de paires au sein d'une molécule. En 1957, le chimiste canadien R.J. Gillespie propose une **représentation spatiale** des molécules basée sur la **répulsion des paires électroniques** de la couche de valence (**VSEPR** pour *Valence Shell Electron Pair Repulsion*).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Principes de la théorie

Le principe de cette théorie repose sur la répulsion qui existe entre les zones de forte densité électronique au sein d'une molécule : les doublets électroniques.

À partir de **la formule déduite de la théorie de Lewis**, on désigne une molécule par la formule générale :



L'agencement spatial le plus stable d'une molécule correspond à une géométrie ou les doublets liants et non liants sont les plus espacés les uns des autres, de façon à **minimiser les répulsions**.

On ne fera pas de différence entre les liaisons simples et multiples, si bien que l'on va compter le nombre de doublets non liants (n) ainsi que le nombre de liaisons (m) entre l'atome central A et les autres atomes X.

La géométrie spatiale de la molécule dépend donc du paramètre (m+n).

m + n	Géométrie VSEPR	Angles entre les doublets
2	segment de droite	180°
3	triangle	120°
4	tétraèdre	109°
5	bipyramide à base triangulaire	120° et 90°
6	octaèdre	90°

b) Applications

Une fois classée selon la valeur de « n + m », la forme de la molécule dans l'espace est alors déduite en ne considérant que les atomes de la molécule. En particulier, les angles entre liaisons sont déduits de la forme géométrique qui optimise la distance entre les doublets électroniques. Le tableau suivant résume les cas les plus courants.

AX_nE_m	Géométrie VSEPR	Géométrie de la molécule	Exemple(s)
AX_1E_0	Linéaire A—X	Linéaire A—X	HF, CO
AX_2E_0	Linéaire X—A—X	Linéaire 180° X—A—X	CO_2, BeF_2
AX_2E_1	Triangulaire	Coudée 120°	SO_2, O_3
AX_2E_2	Tétraédrique	Coudée 109°	NH_2^-, SCl_2, H_2O
AX_2E_3	Bipyramide à base triangulaire	Linéaire 180°	IF_2^-, XeF_2
AX_3E_0	Triangulaire	Triangulaire 120°	CH_3^+, SO_3, H_2CO, $AlCl_3$, BF_3
AX_3E_1	Tétraédrique	Pyramide trigonale 109°	NH_3, PCl_3
AX_3E_2	Bipyramide à base triangulaire	Forme en « T » 90°	BrF_3

AX_nE_m	Géométrie VSEPR	Géométrie de la molécule	Exemple(s)
AX_4E_0	Tétraédrique	Tétraédrique (109°)	NH_4^+, CH_4
AX_4E_1	Bipyramide à base triangulaire	Forme en « balançoire » (120°, 180°)	SF_4, IF_4^+
AX_4E_2	Bipyramide à base carrée	Plan carré (90°)	XeF_4
AX_5E_0	Bipyramide à base triangulaire	Bipyramide à base triangulaire (90°, 120°)	SOF_4, PCl_5
AX_5E_1	Bipyramide à base carrée	Pyramide à base carrée (90°)	ClF_5, BrF_5
AX_6E_0	Bipyramide à base carrée	Bipyramide à base carrée (90°)	SF_6

3. EN PRATIQUE...

On souhaite représenter spatialement diverses molécules. Chacune sera dans un premier temps représentée selon la méthode de Lewis.

- $BeCl_2$ est de type $\mathbf{AX_2}$ (m + n = 2). La molécule obtenue est **linéaire**.

Cl—Be—Cl

- $SnCl_2$ est de type $\mathbf{AX_2E_1}$ (m + n = 3). La molécule obtenue est **coudée**.

Lewis VSEPR

- CH_4 est de type $\mathbf{AX_4}$ (m + n = 4). La molécule obtenue est **tétraédrique**.

Lewis VSEPR

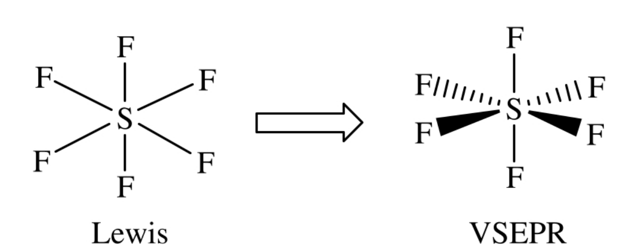
- H_2O est de type $\mathbf{AX_2E_2}$ (m + n = 4). La molécule obtenue est **coudée**.

Lewis VSEPR VSEPR

- PCl_5 est de type $\mathbf{AX_5}$ (m + n = 5). La molécule obtenue est **bipyramidale à base triangulaire**.

Lewis VSEPR

- SF_6 est de type $\mathbf{AX_6}$ (m + n = 6). La molécule obtenue est **octaédrique**.



51 La représentation de Cram

1. EN QUELQUES MOTS…

Dans la majorité des cas, une molécule possède une structure **tridimensionnelle**. Bien qu'il soit possible de dessiner la molécule sur une feuille sans en tenir compte, la nécessité de rendre la réalité spatiale impose la mise en place de divers artifices. Il existe alors plusieurs possibilités, la plus connue et la plus générale en chimie étant la **représentation de Cram**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Les limites des formules détaillées

La théorie de Lewis permet de prévoir la structure électronique et atomique d'une molécule. Une molécule (le 2-méthylpropan-2-ol dans l'exemple) peut alors être dessinée selon trois types de formules dites planes.

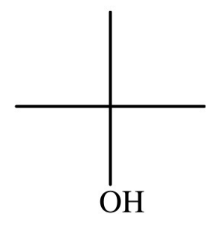
- **développée** : on écrit tous les atomes et toutes les liaisons. L'angle entre chaque liaison est de 90 °.

```
               H
               |
            H—C—H
      H        |        H
      |        |        |
   H—C———————C———————C—H
      |        |        |
      H        |        H
               O
               |
               H
```

- **semi-développée** : il s'agit d'une forme simplifiée de la formule développée dans laquelle les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées.

```
          CH3
           |
   H3C ——— C ——— CH3
           |
          OH
```

- **topologique** : il s'agit d'une représentation encore plus simplifiée dans laquelle on ne dessine ni les atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone, ni les liaisons carbone-hydrogène, ni les atomes de carbone. Les liaisons carbone-carbone sont par contre représentées.



Dans les trois cas, le caractère tridimensionnel de la molécule n'est pas pris en compte. On doit alors définir des symboles de représentation qui permettent de dessiner la molécule telle qu'elle existe réellement dans l'espace.

b) La représentation de Cram

L'américain Donald James Cram (1919-2001) propose une représentation faisant apparaître les liaisons qui ne sont pas dans le plan en perspective selon les critères résumés dans le tableau suivant :

Localisation de la liaison	Représentation de la liaison	Dessin
dans le plan de la feuille	trait plein	A—B Les deux atomes sont dans le plan de la feuille
en avant du plan de la feuille	triangle plein (la pointe du triangle est orientée vers l'atome localisé dans le plan)	Atome dans le plan A◀B Atome en avant du plan
en arrière du plan de la feuille	triangle hachuré (la pointe du triangle est orientée vers l'atome situé dans le plan)	Atome en arrière du plan A''''''B Atome dans le plan

3. EN PRATIQUE…

Nous allons donner maintenant la représentation de Cram de différentes molécules (dont la géométrie a été déterminée par la théorie VSEPR) :

H
H—C—H ⟹ H, H, C, H, H
H

Cl
Cl, Cl—P—Cl ⟹ Cl, Cl, Cl—P—Cl, Cl
Cl

52 La projection de Fischer

1. EN QUELQUES MOTS…

En chimie organique (chimie des molécules possédant les atomes C, H, N, O) et plus particulièrement dans la chimie des sucres et des acides aminés, on utilise souvent un mode de représentation différent de la représentation de Cram : **la projection de Fischer**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Le chimiste allemand Hermann Emil Fischer (1852-1919) propose de représenter une molécule tridimensionnelle de la manière suivante. **L'observateur regarde un atome de carbone** (tétraédrique) **de manière à ce que deux liaisons horizontales viennent vers lui**. Cette « vision » est décrite par une croix dont l'intersection représente un atome de carbone. Les liaisons verticales sont en arrière du plan de la feuille et les liaisons horizontales en avant du plan de la feuille.

C C

Représentation de Cram | Ce que l'on voit | Projection de Fischer

La projection de Fischer peut s'étendre à des molécules qui ont plusieurs atomes de carbone.

C C C C

Représentation de Cram | Ce que l'on voit | Projection de Fischer

Lors de l'écriture d'une molécule en projection de Fischer, certaines règles sont à respecter :

- on représente en vertical la chaîne carbonée la plus longue.
- on situe en haut de la chaîne l'atome de carbone le plus oxydé en accord avec la classification suivante :

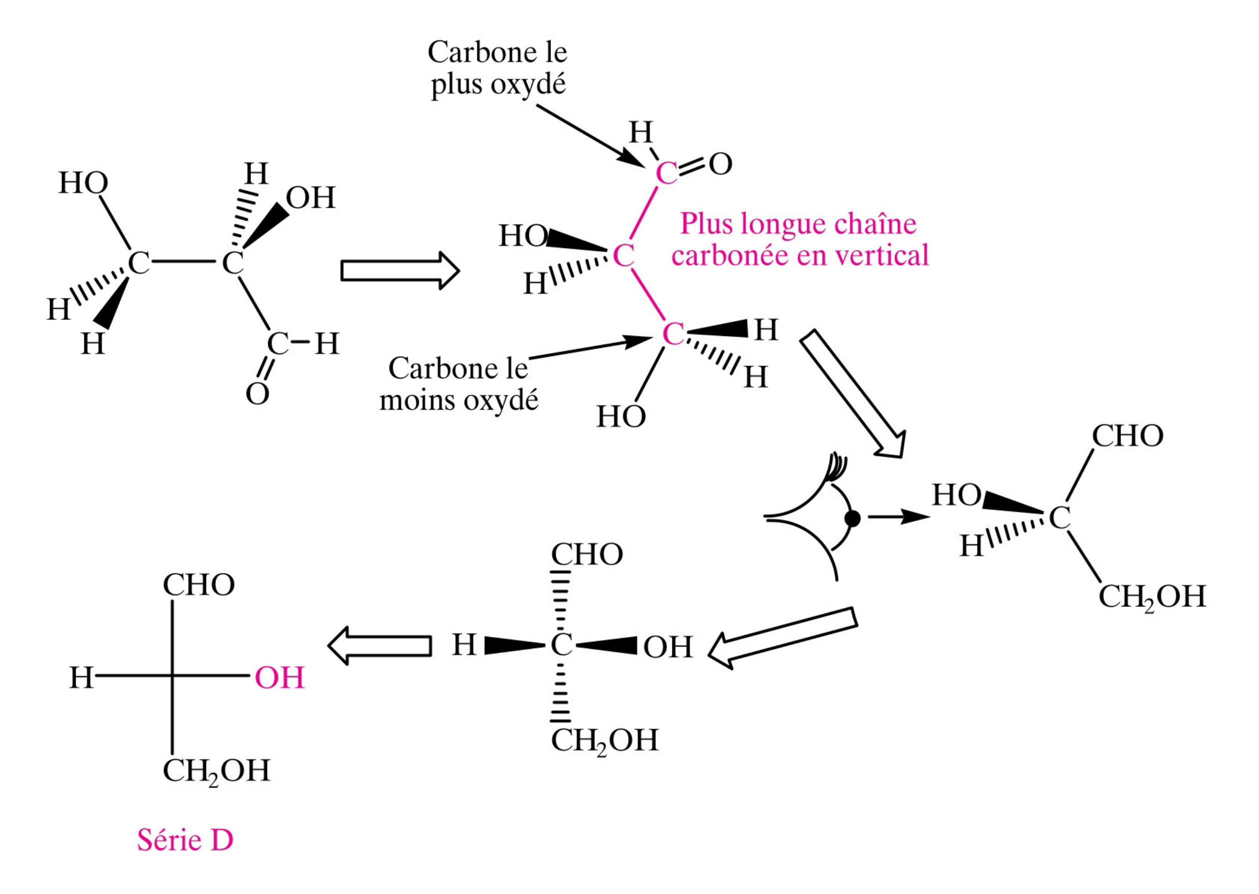
Carbone le plus oxydé

$—CH_3$ $—CH_2R$ $—CH_2OH$ $—C(=O)—H$ $—C(=O)—OH$

- les intersections correspondent à des carbones asymétriques (carbone lié à quatre groupements différents).
- si le carbone voisin du carbone le moins oxydé (localisé en bas de la chaîne) est porteur d'un groupement OH ou NH_2, on dit que la molécule appartient à la **série « D » si le groupement (OH ou NH_2) est écrit à droite** en Fischer et à la **série « L » s'il est situé à gauche**.

3. EN PRATIQUE…

Représentons en projection de Fischer le (+)glycéraldéhyde (initialement dessiné selon Cram).





La série à laquelle appartient une molécule en projection de Fischer (D ou L) n'a rien à voir avec le signe de son pouvoir rotatoire (dextrogyre (+) ou lévogyre (–)).
En fait, lors de l'étude des deux énantiomères du glycéraldéhyde, Fischer attribua **arbitrairement** à l'un le caractère dextrogyre et le nota « D », l'autre énantiomère étant de facto lévogyre et noté « L ». Des études ultérieures montrèrent que Fischer ne s'était pas trompé pour le glycéraldéhyde mais que son attribution (groupement OH à droite dans la projection = dextrogyre) n'était **en aucun cas généralisable**. Par exemple, la L-alanine est dextrogyre.
La nomenclature a cependant conservé ce hiatus : D et L signifiaient bien dextrogyre et lévogyre pour Fischer mais sont aujourd'hui reliés **uniquement** à la position (droite ou gauche) du groupement OH ou NH_2 lié au carbone voisin du carbone le moins oxydé dans la projection (Fiche 59).

53 La projection de Newman

1. EN QUELQUES MOTS...

En chimie organique, on utilise dans certains cas un mode de représentation différent de la représentation de Cram : **la projection de Newman**. Elle est fréquemment utilisée lorsque l'on étudie les conformations possibles d'une molécule.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Proposée en 1952 par le chimiste américain Melvin Spencer Newman (1908-1993), cette projection consiste à représenter ce que verrait un observateur regardant le long d'une liaison carbone-carbone. Ainsi, l'atome de carbone localisé le plus près de l'observateur (C1) est représenté par un point alors que l'atome de carbone le plus éloigné est représenté par un cercle (C2). L'axe C-C est alors non dessiné (car « invisible »), les autres liaisons étant représentées par deux groupes de trois traits.

Dans l'exemple qui suit, la représentation est dite **décalée**.

Représentation de Cram

C2 C—C C1

Projection de Newman

C2

C1

Dans l'exemple suivant, la représentation est dite **éclipsée**. L'observateur ne peut pas voir les trois liaisons portées par le carbone C2, ces dernières étant cachées par les liaisons portées par le carbone C1. Elles sont néanmoins dessinées, légèrement décalées par rapport aux liaisons du carbone le plus proche de l'observateur (Fiche 54).

Représentation de Cram

C2 C—C C1

Projection de Newman

C2

C1

3. EN PRATIQUE…

Nous allons donner maintenant deux exemples de molécules initialement représentées selon Cram et dessinées en projection de Newman.

► **Le (+)glycéraldéhyde**

HO H OH
C C
H H C H
O

OH OH
H OH HO H
H H H H
CHO CHO

Alors que les règles de représentation très strictes d'une projection de Fischer pour des sucres ou des acides aminés rendent cette dernière souvent unique, on remarquera que pour une molécule donnée, il existe toujours plusieurs projections de Newman.

► **L'acide (–)tartrique**

HO CO_2H
H
C C
HO_2C OH
H

CO_2H CO_2H
HO H H OH
HO H H OH
CO_2H CO_2H

54 Isomérie de conformation

1. EN QUELQUES MOTS...

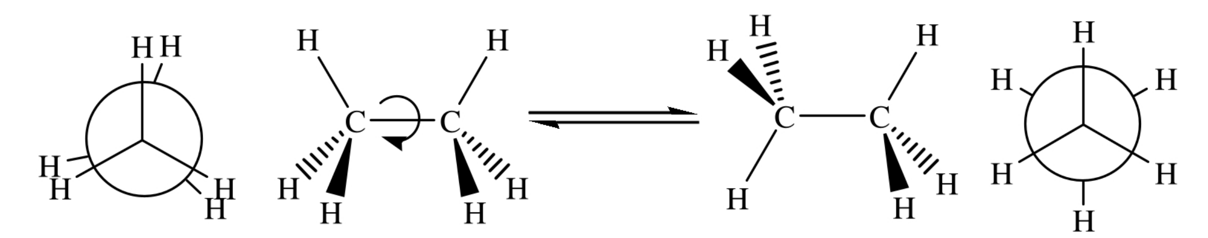
Dans une molécule, il existe des mouvements de rotation autour des liaisons simples. Ainsi, une même molécule peut présenter différentes structures spatiales nommées **isomères de conformation** ou « **conformères** ».

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Deux molécules sont isomères de conformation (ou conformères) si :

- elles possèdent la même formule développée plane,
- leurs structures spatiales ne sont pas superposables,
- on peut passer de l'une à l'autre par **rotation** d'une (ou plusieurs) liaison(s) simple(s).

Si on considère la molécule d'éthane (C_2H_6), la rotation de la liaison C-C implique l'existence d'une infinité de conformères, dont deux sont représentés ci-dessous en projection de Newman.



Conformation **éclipsée** :
les atomes d'hydrogène du carbone avant « cachent » les atomes d'hydrogène du carbone arrière

Conformation **décalée** :
les atomes d'hydrogène du carbone avant ne « cachent » pas les atomes d'hydrogène du carbone arrière

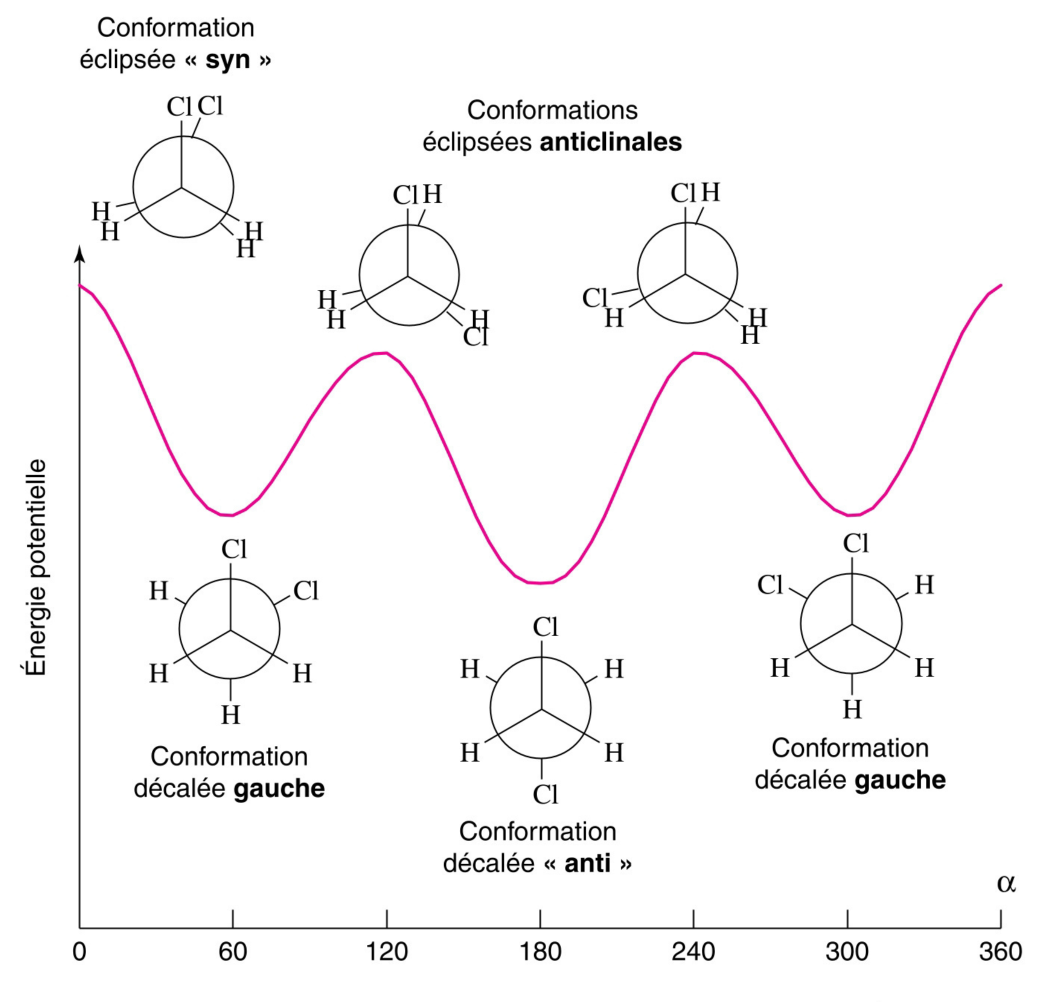
Le nombre de rotations par seconde est d'environ 500 000 à 25 °C. Il est donc impossible de séparer deux conformères. De plus, la distance entre les atomes d'hydrogène est maximale dans la conformation décalée. Ainsi, à un instant donné, il y aura toujours statistiquement plus de molécules en conformation décalée qu'en conformation éclipsée.

Notons que l'on rencontre également des cas d'isomérie de conformation dans les molécules possédant un cycle contenant 6 atomes de carbones.

3. EN PRATIQUE…

Du fait de la rotation de la liaison simple C-C, le 1,2-dichloroéthane possède une infinité d'isomères de conformations. À partir d'une conformation générale en projection de Newman, on définit l'angle « α ».

Partant du principe que la molécule sera d'autant plus stable que les substituants les plus volumineux (les atomes de chlore dans l'exemple) sont éloignés les uns des autres, on peut déduire l'énergie potentielle de la molécule en fonction de « α ».



Les conformations majoritaires sont celles où les groupements volumineux (atomes de chlore) sont les plus éloignés possibles. Statistiquement, il y aura à un instant donné plus de molécules en conformations décalées qu'en conformations éclipsées. Dans notre exemple, la conformation majoritaire sera celle dite « anti » (α = 180°). Précisons que le terme « gauche » n'a rien à voir avec son sens actuel. Il vient du verbe « gauchir », ce qui signifie « non plan ». Il n'existe donc pas de conformation « droite ».

55 Isomérie de configuration

1. EN QUELQUES MOTS…

Certaines molécules peuvent avoir la même structure spatiale mais en étant pourtant différentes. Si ces dernières ne répondent pas à la définition des isomères de conformation, on les qualifie d'**isomères de configuration**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

On dit de deux molécules qu'elles sont isomères de configuration si :

- elles possèdent la même formule développée plane,
- leurs structures spatiales ne sont pas superposables,
- on ne peut passer de l'une à l'autre que par **rupture d'une liaison**.

On peut rencontrer plusieurs cas qui sont décrits ci-dessous.

▶ Relation d'énantiomérie

Deux molécules sont **énantiomères** si :

- elles possèdent la même formule développée plane,
- si leurs structures spatiales ne sont pas superposables,
- si **elles sont images l'une de l'autre dans un miroir**.

R_1, R_4, C*, R_3, R_2 — **E_1**

Miroir

R_1, *C, R_2, R_4, R_3 — **E_2**

=

R_1, C*, R_3, R_4, R_2

Non superposable à E_1

Les relations d'énantiomérie se rencontrent fréquemment dans les structures à un (ou plusieurs) **centre(s) stéréogène(s)** (symbolisé par un astérisque). Le centre stéréogène le plus connu étant le **carbone asymétrique** (carbone qui possède quatre substituants différents). Il est à noter que deux énantiomères possèdent exactement les mêmes propriétés physico-chimiques (température de fusion, d'ébullition…), à une exception près : la déviation de la lumière polarisée (Fiche 59).

▶ Relation de diastéréoisomérie

Des isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères sont **diastéréoisomères**. En d'autres termes, deux molécules sont diastéréoisomères si :

- elles possèdent la même formule développée plane,
- leurs structures spatiales ne sont pas superposables,
- si **elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir**.

Les relations de diastéréoisomérie se rencontrent principalement dans trois cas :

Les structures à plusieurs centres stéréogènes	**D_1** **D_2**
Les structures possédant des doubles liaisons	**D_1** **D_2**
Les structures cycliques	**D_1** **D_2**



Deux diastéréoisomères ont toujours des propriétés physico-chimiques différentes (température de fusion, d'ébullition…). A titre d'exemple, les 2 diastéréoisomères du 1,2-dichloroéthylène dessinés ci-dessous ont des températures d'ébullition différentes.

Diastéréoisomère (E)
T_{eb} = 48 °C

Diastéréoisomère (Z)
T_{eb} = 60 °C

3. EN PRATIQUE…

► **Exemple d'énantiomères**

E_1 | Miroir | E_2 = Non superposable à E_1

E_1 | Miroir | E_2 = Non superposable à E_1

► **Diastéréoisomérie**

Comme indiqué précédemment, les relations de diastéréoisomérie peuvent concerner des structures avec plusieurs centres stéréogènes.

D_1 — D_2 = Non image dans un miroir et non superposable à D_1

Dans le cas de la diastéréoisomérie liée à la présence de doubles liaisons ou de cycle, notons qu'elle n'est envisageable que si $R_1 \neq R_2$ et $R_3 \neq R_4$.

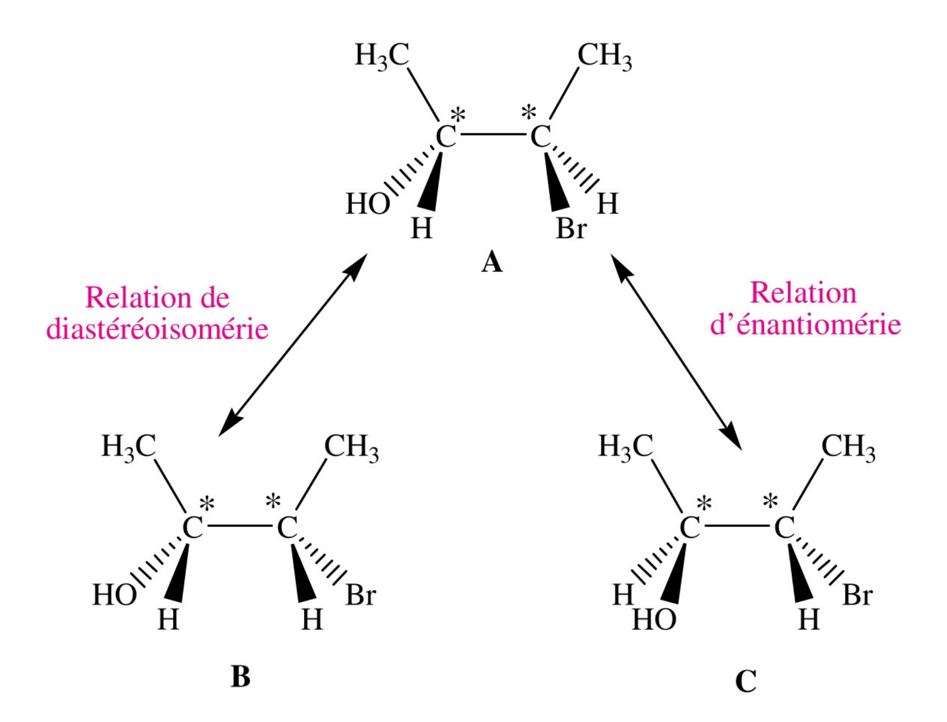
D_1 — D_2 : Deux diastéréoisomères

Une seule molécule possible

CH_3 OH CH_3 OH CH_3 OH OH CH_3

D_1   **D_2**

Notons que le caractère « énantiomère » ou « diastéréoisomère » n'est pas absolu : il s'agit d'une relation, et une molécule peut être l'énantiomère d'une entité et le diastéréoisomère d'une autre.





Il n'est pas toujours facile de « voir » directement si deux molécules sont diastéréoisomères ou énantiomères. Dans le cas où les molécules possèdent un ou plusieurs carbones asymétriques, le calcul de leurs configurations absolues facilite les choses (Fiche 57).
Dans l'exemple précédent, la molécule **A** est (RR) tandis que les molécules **B** et **C** sont (RS) et (SS) respectivement. Puisque R est l'image de S dans un miroir, la molécule **A** (RR) est l'énantiomère de la molécule **C** (SS) et le diastéréoisomère de la molécule **B** (RS).

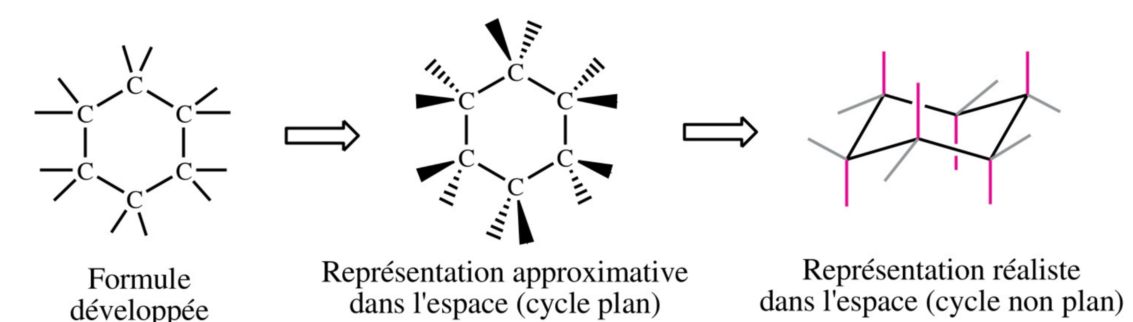
56 Les conformations « chaise »

1. EN QUELQUES MOTS...

Un cycle saturé contenant 6 atomes de carbone ne peut être plan pour des raisons géométriques et adopte une structure dite « chaise ». La libre rotation autour des liaisons C-C permet à la structure d'adopter plusieurs conformations de ce type.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Un cycle contenant 6 atomes de carbone tétravalents n'est jamais plan, du fait de la géométrie tétraédrique du carbone prévue par la théorie VSEPR (Fiche 50). La structure spatiale réelle d'un tel cycle est représentée ci-dessous :



Cette représentation est nommée « chaise » (les atomes de carbone ne sont généralement pas dessinés pour plus de clarté). On remarque qu'au sein de cette structure, les liaisons disponibles pour d'autres atomes ne sont pas équivalentes :

- Les liaisons perpendiculaires au plan moyen de la molécule (en rouge) sont nommées liaisons axiales. Par extension, les substituants qui se lient au cycle par l'intermédiaire de ces dernières sont dits en position axiale.
- Les autres liaisons (en bleu) sont nommées liaisons équatoriales. Par extension, les substituants qui se lient au cycle par l'intermédiaire de ces dernières sont dits en position équatoriale.

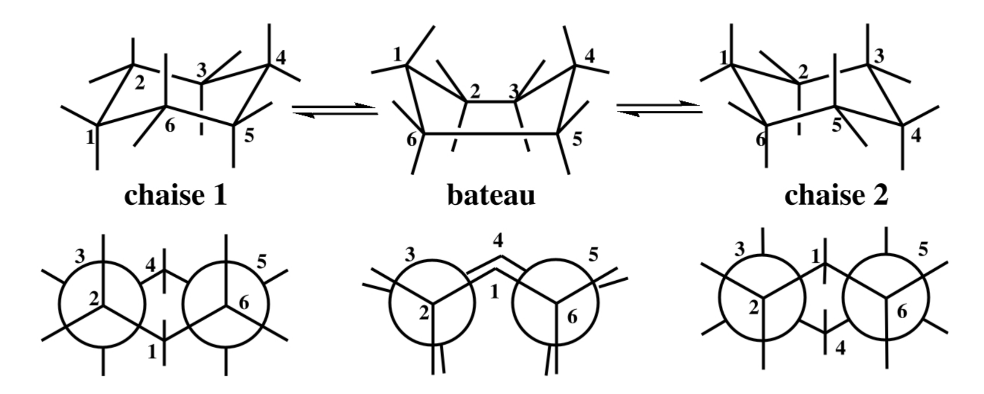


L'écriture d'un cycle saturé à 6 atomes de carbone sous forme de « chaise » dépend du souci de précision que l'on souhaite mettre en œuvre. Dans le cas où cet aspect tridimensionnel ne présente pas d'intérêt majeur, l'écriture sous forme de cycle plan peut être tolérée.

Par ailleurs, la libre rotation des liaisons carbone-carbone dans le cycle implique l'existence de deux autres conformères, l'un dont la structure est dite « bateau » et l'autre qui possède aussi une structure en forme de chaise.

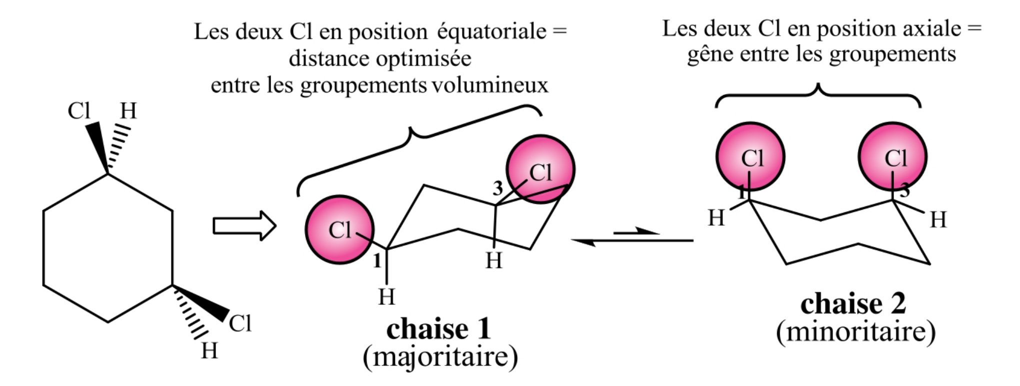
Pour des raisons de gêne entre les substituants (nommé problème d'encombrement stérique), la conformation « bateau » est statistiquement faible. On considérera donc qu'il existe uniquement un échange rapide entre les deux conformations « chaise » 1 et 2. Il est généralement important de savoir parmi les deux conformations « chaise » possibles si l'une des deux est statistiquement majoritaire et si oui laquelle. Pour le savoir, on applique

la **règle de Barton**. Cette règle part du principe que les substituants en position axiale se gênent plus (interactions dites « 1,3-diaxiales) que les substituants en position équatoriale (cette assertion se voit relativement mal dans les dessins habituels en modèle éclaté mais est compréhensible en regardant les « chaises » en projection de Newman). En conséquence, un cycle à 6 carbones sera d'autant plus stable que le nombre de substituants en position équatoriale sera élevé.



3. EN PRATIQUE…

On se propose d'étudier deux isomères de configuration du 1,3-dichlorocyclohexane (seuls les substituants des carbones 1 et 3 seront dessinés pour plus de clarté). Dans le cas du 1,3-cis-dichlorocyclohexane (les deux groupements Cl sont localisés du même côté du cycle), l'une des conformations « chaise » sera majoritaire (les deux Cl en position équatoriale) par rapport à l'autre (les deux Cl en position axiale) :



Par contre, dans le cas du 1,3-trans-dichlorocyclohexane (les deux groupements Cl ne sont pas localisés du même côté du cycle), aucune des conformations « chaise » ne sera privilégiée par rapport à l'autre (un Cl en en position équatoriale et en position axiale dans les deux conformères) :

chaise 1 (50%)

chaise 2 (50%)

57 Les règles de Cahn, Ingold et Prelog

1. EN QUELQUES MOTS...

Deux isomères de configuration possèdent la même formule développée plane. Pour les différencier, une nomenclature qui consiste à classer les atomes a été mise en place. Elle est basée sur des règles précises : **les règles de Cahn, Ingold et Prelog**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Proposées par les chimistes britanniques Robert Sydney Cahn (1899-1981), Sir Christopher Kelk Ingold (1893-1970) et le chimiste suisse-croate Vladimir Prelog (1906-1998), ces règles permettent de classer des atomes ou des groupements d'atomes (dits **substituants**) les uns par rapport aux autres au sein d'une molécule.

a) Règles

▶ Règle 1

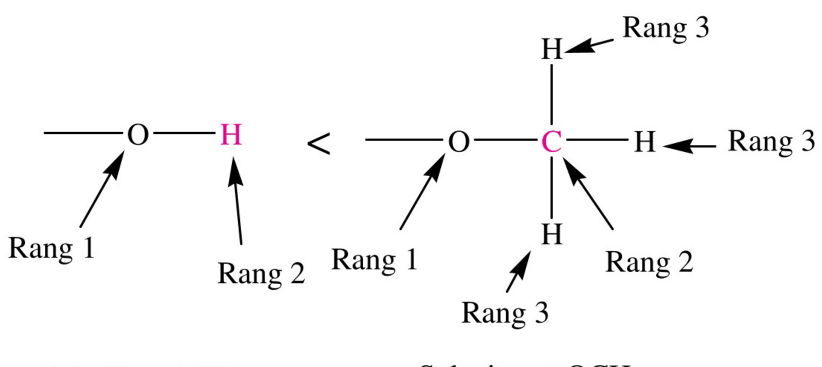
Un atome est déclaré prioritaire (le signe « prioritaire » est noté « > ») devant un autre **si son numéro atomique est plus élevé**. Dans le cas de comparaison d'isotopes, celui qui possède le plus grand nombre de nucléons l'emporte.

$$\mathrm{Br > Cl > F > O > N > C > T(={}^3H) > D(={}^2H) > H}$$

← Priorité

▶ Règle 2

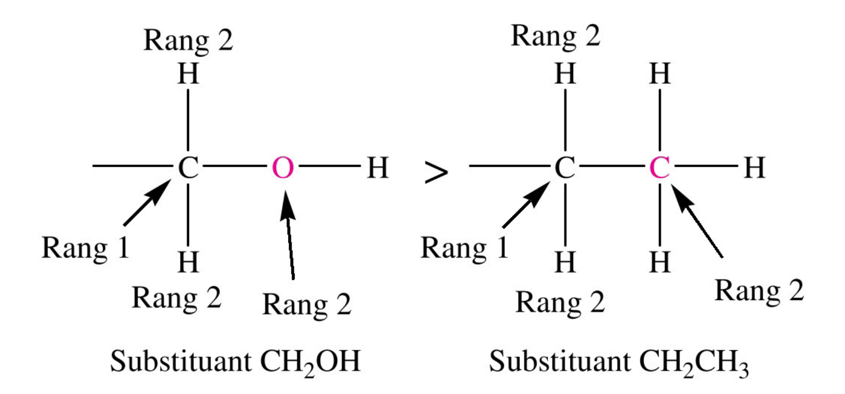
Si on compare deux substituants qui ont chacun le même premier atome (rang 1), on examine un à un les atomes suivants (rang 2, rang 3…) de chaque substituant selon la règle 1 **jusqu'à obtention d'une priorité**.



Ainsi, pour les substituants OH et OCH_3, il y égalité (atome d'oxygène dans les deux cas) au rang 1. La comparaison se fait donc au rang 2 (C > H).

▶ Règle 3

Si dans un substituant, plusieurs atomes sont envisageables pour un même rang, on prendra en compte l'atome prioritaire (règle 1).



Pour les substituants CH_2OH et CH_2CH_3, la comparaison se fait au rang 2 (égalité au rang 1). Mais pour le substituant CH_2OH, trois atomes sont possibles au rang 2 (H, H ou O). On conservera l'atome prioritaire parmi les trois, c'est-à-dire l'oxygène. Pour CH_2CH_3, le même raisonnement conduit à sélectionner le carbone comme atome de rang 2. Puisque C < O, CH_2OH est prioritaire devant CH_2CH_3.

► **Règle 4**

Les liaisons multiples sont traitées comme autant de liaisons simples et on réplique chaque atome engagé dans une liaison multiple autant de fois qu'il est lié. Les atomes répliqués sont indiqués entre crochets [ ]. Ainsi, pour une liaison double, on attache à chaque atome une réplique de l'autre atome. Pour une liaison triple, on attache à chaque atome une réplique des deux autres.

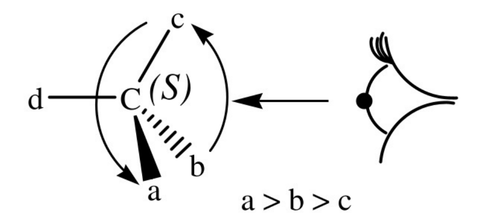
—C≡C—H équivalent à —C([C])([C])—C([C])([C])—H

—CH=O équivalent à —C(H)([O])—O—[C]

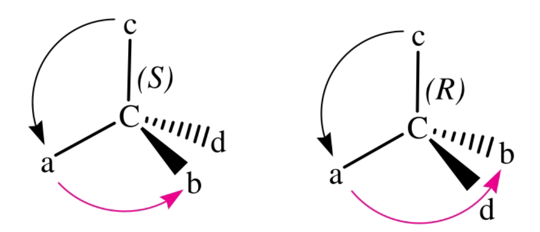
b) Nomenclature R/S : configuration d'un carbone asymétrique

La configuration dite **absolue** d'un carbone asymétrique (noté C*) se calcule en classant ses quatre substituants **selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog**, par exemple : a > b > c > d. En regardant, la molécule dans **l'axe C*–d** (d étant le substituant de plus faible priorité), le sens de la **rotation a → b → c** donne la configuration absolue :

- si la rotation a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone est de configuration **Rectus** (R).
- si la rotation a lieu dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le carbone est de configuration **Sinister** (S).

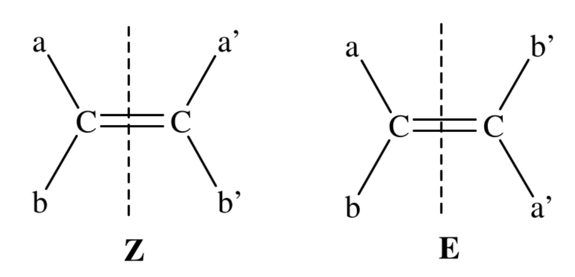


Le calcul de la configuration peut aussi se faire pour des molécules dessinées en représentation de Cram avec le groupement de plus faible priorité (d) **en avant** du plan. La règle précédente est alors **inversée** (l'œil regarde alors dans l'axe d–C* et non plus dans l'axe C*–d).



c) Nomenclature Z/E : configuration d'une double liaison

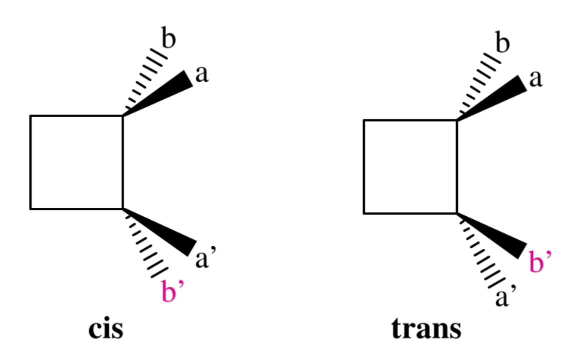
Un alcène peut être représenté sous deux formes géométriques si les deux carbones doublement liés sont chacun porteurs de deux substituants différents (a et b ; a' et b'). On détermine la configuration de la double liaison en classant les substituants de chaque carbone deux à deux suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog (par exemple a > b et a' > b').



Si les substituants de plus forte priorité (a et a') sont orientés du même côté, la configuration de la double liaison est **Z** (*zusammen* = « ensemble » en allemand). Si les substituants de plus forte priorité (a et a') sont à l'opposé l'un de l'autre, la configuration de la double liaison est dite **E** (*entgegen* = « à l'opposé de » en allemand).

d) Nomenclature cis/trans : configuration d'un cycle

La configuration d'un cycle de 3 à 6 carbones (où deux atomes de carbone portent chacun deux substituants différents : a et b ; a' et b') peut être déduite de la même manière que pour les doubles liaisons. On classe donc les substituants de chaque carbone deux à deux suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog (par exemple a > b et a' > b').



Si les substituants de plus forte priorité (a et a') sont orientés du même côté par rapport au plan du cycle, la configuration est **cis**. Si les substituants de plus forte priorité (a et a') sont à l'opposé l'un de l'autre, la configuration de la double liaison est dite **trans**.

3. EN PRATIQUE…

Comparons les couples de substituants suivants : CH_2Cl et F ; CO_2H et CH_3.
F est prioritaire devant CH_2Cl par comparaison au rang 1 (C < F). CO_2H est prioritaire devant CH_3 par comparaison au rang 2 (O > H).

Rang 2
[O]
Rang 1
O
Rang 2
Rang 2
Rang 2
H
Rang 1
H
Rang 2
Rang 2

Substituant CO_2H > Substituant CH_3

On en déduit donc les configurations des molécules suivantes :

Molécule	Configuration	Commentaires
F, CO_2H, ClH_2C, CH_3 (C=C)	Double liaison : **Z**	Les deux substituants prioritaires (F et CO_2H) sont du même côté.
ClH_2C, H_3C, CH_3, CH_2Cl (cycle)	Cycle : **trans**	Les deux substituants prioritaires (CH_2Cl) sont de chaque côté du plan du cycle.
F, H_3C, H, CH_2Cl	Carbone asymétrique : **R**	Le classement des quatre substituants donne F > CH_2Cl > CH_3 > H. H est placé en arrière du plan. La rotation F-CH_2Cl-CH_3 correspond au sens des aiguilles d'une montre.

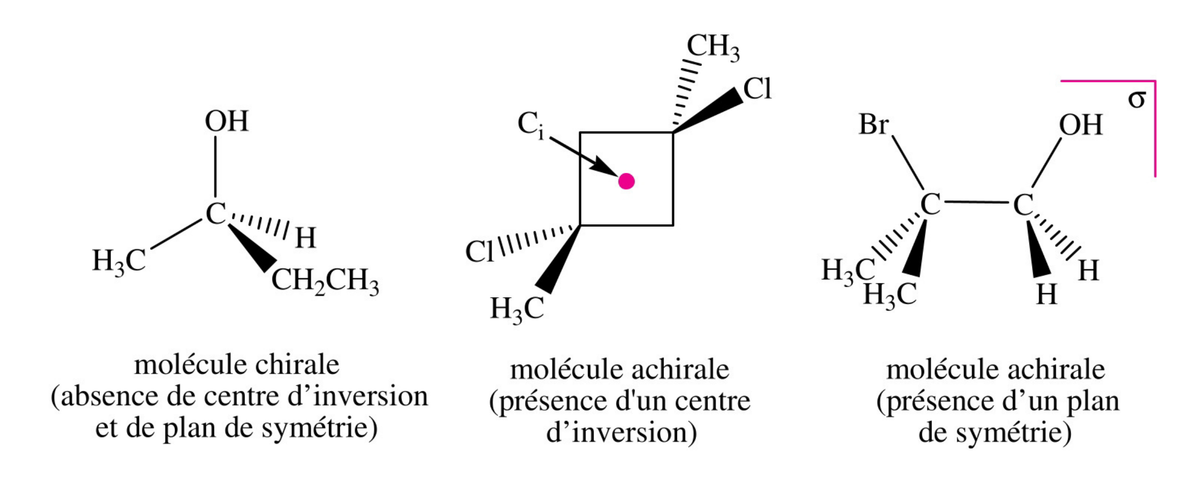
58 La chiralité

1. EN QUELQUES MOTS…

L'absence de certains éléments de symétrie (plan, centre d'inversion) au sein d'une molécule lui confère la particularité d'être chirale.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un système (en chimie, une molécule) est dit **chiral** si ce dernier ne possède ni plan de symétrie ni centre d'inversion. Dans le cas contraire (présence de l'un et/ou de l'autre), la molécule est dite **achirale**.



molécule chirale (absence de centre d'inversion et de plan de symétrie) — molécule achirale (présence d'un centre d'inversion) — molécule achirale (présence d'un plan de symétrie)

Bien que ce ne soit pas la seule, la principale source de chiralité au sein d'une structure peut être la présence de centres stéréogènes, le plus connu étant le carbone asymétrique (= carbone lié à 4 groupements différents).

L'absence conjuguée de plan de symétrie et de centre d'inversion implique que l'image dans un miroir d'une molécule chirale ne lui est pas superposable. Une molécule chirale et son image dans un miroir sont donc deux énantiomères (Fiche 55).

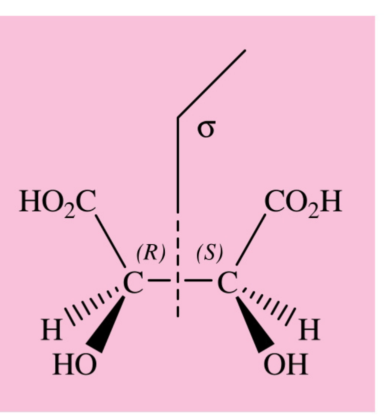
3. EN PRATIQUE…

Voici trois exemples de molécules chirales. On n'y trouve ni centre d'inversion C_i ni plan de symétrie σ.
Voici trois exemples de molécules achirales. On y trouve soit un centre d'inversion C_i soit un plan de symétrie σ.



Cas du composé « méso »

En général, la présence de carbones asymétriques au sein d'une molécule est responsable de sa chiralité. Dans certains cas, on peut rencontrer des structures qui possèdent des carbones asymétriques et qui sont pourtant achirales. Ces composés sont nommés **méso**. Ils sont fréquemment rencontrés dans des molécules qui possèdent deux carbones asymétriques ayant chacun les mêmes substituants, comme dans cet isomère de configuration de l'acide tartrique (voir ci-contre).



59 Activité optique d'une molécule chirale

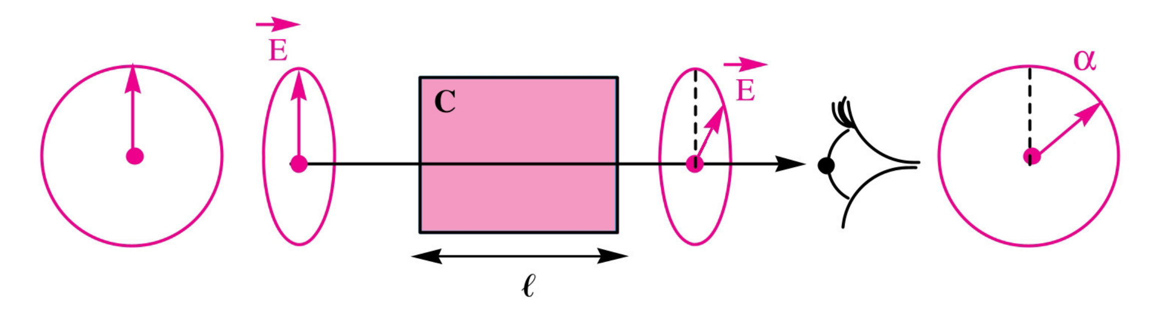
1. EN QUELQUES MOTS…

Une molécule chirale possède une activité optique, c'est-à-dire qu'elle dévie la lumière polarisée.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Déviation de la lumière polarisée

Brièvement, la lumière est une onde électromagnétique constituée d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$. Si le vecteur $\vec{E}$ est orienté dans une seule direction, on dit que la lumière est polarisée.



Le passage de la lumière polarisée à travers une cuve (de longueur ℓ) contenant une substance chirale (de concentration C) a pour conséquence la déviation du vecteur champ électrique d'un angle α nommé **angle de déviation ou pouvoir rotatoire**. L'appareil utilisé pour mesurer le pouvoir rotatoire est un **polarimètre**.

- si le champ électrique est dévié à droite d'un observateur localisé face à la lumière, l'angle de déviation est compté positivement et la substance chirale est dite **dextrogyre**. La molécule est alors symbolisée « d » ou « (+) ».
- si le champ électrique est dévié à gauche d'un observateur localisé face à la lumière, l'angle de déviation est compté négativement et la substance chirale est dite **lévogyre**. La molécule est alors symbolisée « l » ou « (–) ».

Ainsi, deux énantiomères dévient la lumière polarisée avec la même valeur d'angle de déviation mais de signe opposé. Une molécule achirale n'a pas d'activité optique et donc un pouvoir rotatoire nul.

La nomenclature d/l (ou (+)/(–)) ne peut être corrélée à la nomenclature D/L en projection de Fischer (Fiche 52).

b) Loi de Biot

Le pouvoir rotatoire dépend de nombreux paramètres, en particulier la longueur de la cuve et la concentration de l'échantillon. On définit alors le pouvoir rotatoire spécifique par le biais de la loi de Biot :

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{\ell C}$$

α : pouvoir rotatoire exprimé en degrés

ℓ : longueur de la cuve exprimée en dm

C : concentration de l'échantillon en $g.cm^{-3}$

$[\alpha]_{\lambda}^{T}$: pouvoir rotatoire spécifique. Cette grandeur devrait être donnée en $g^{-1}.cm^{3}.dm^{-1}$ mais **par convention**, elle est toujours écrite sans unité.

T : température à laquelle la mesure est prise en degrés Celsius.

λ : longueur d'onde de la lumière utilisée (les mesures sont souvent effectuées en utilisant la raie D émise par une lampe à vapeur de sodium [λ = 589 nm]).

On peut mesurer le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances chirales. Celui-ci peut être calculé en appliquant la loi de Biot :

$$\alpha(\text{mélange}) = \ell \sum_{i} C_i [\alpha_i]_{\lambda}^{T}$$

3. EN PRATIQUE...

► Pouvoir rotatoire spécifique

À 20 °C, la mesure du pouvoir rotatoire d'un échantillon (0,1 $g.cm^{-3}$) d'un énantiomère du 1-phényléthanol donne une valeur de + 7,9°. Sachant que la longueur de la cuve utilisée est de 20 cm, on peut calculer le pouvoir rotatoire spécifique de cet énantiomère.

$$[\alpha]_{D}^{20} = \frac{\alpha}{\ell C} = \frac{7,9}{2 \times 0,1} = +39,5$$

► Mélange de substances chirales

À 20 °C, la mesure du pouvoir rotatoire d'un mélange de glucose (concentration inconnue) et de fructose (0,1 $g.cm^{-3}$) donne une valeur de + 5°. À partir des données ci-dessous, on peut calculer la concentration du glucose dans le mélange.

Longueur de la cuve : 20 cm

$[\alpha_{fructose}]_{D}^{20} = -92,1$

$[\alpha_{glucose}]_{D}^{20} = +52,7$

On a, d'après la loi de Biot :

$$\alpha(\text{mélange}) = \ell[\alpha_{glucose}]_{D}^{20} C_{glucose} + \ell[\alpha_{fructose}]_{D}^{20} C_{fructose}$$

$$\Rightarrow \ell[\alpha_{glucose}]_{D}^{20} C_{glucose} = \alpha(\text{mélange}) - \ell[\alpha_{fructose}]_{D}^{20} C_{fructose}$$

$$\Rightarrow C_{glucose} = \frac{\alpha(\text{mélange}) - \ell[\alpha_{fructose}]_{D}^{20} C_{fructose}}{\ell[\alpha_{glucose}]_{D}^{20}}$$

$$C_{glucose} = \frac{5 - 2 \times (-92,1) \times 0,1}{2 \times 52,7} = 0,222 \text{ g.cm}^{-3}$$

60 Activité d'une espèce chimique

1. EN QUELQUES MOTS...

En chimie, les grandeurs (ou **variables de composition**) que l'on utilise pour décrire un système sont la concentration, la pression partielle, la fraction molaire… Cependant, elles ne tiennent pas compte des interactions qui peuvent exister entre les espèces présentes dans le système. Par exemple, si des molécules forment des paires en solution, la concentration apportée (théorique) ne sera pas la concentration effective (réelle) en solution. Il est donc nécessaire de tenir compte d'éventuelles interactions entre les différents constituants du mélange, et de corriger les « valeurs théoriques » des variables de composition. Pour cela, on introduit la notion d'**activité**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

On définit l'activité « $\mathbf{a_i}$ » d'un constituant « i » en fonction de sa variable de composition « X_i » selon la formule :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^\circ}$$

« X_i » est la variable de composition de l'espèce i dans le mélange qui peut prendre la forme d'une :

- Concentration (C_i) si le constituant i joue le rôle de soluté au sein du mélange.
- Pression partielle (p_i) si le composé i est à l'état de gaz.
- Fraction molaire (x_i) dans le cas où plusieurs espèces sont présentes en solution.

(Autre manière de décrire un système sachant que $x_i = \frac{n_i}{n_t}$, avec n_t quantité de matière totale dans le mélange.) (Fiche 7)

X° est une grandeur de référence choisie arbitrairement et liée à un état dit standard et dans lequel « i » ne subirait aucune interaction :

- Si X_i est une concentration → $X^\circ = C^\circ = 1$ mol.L^{-1}
- Si X_i est une pression partielle → $X^\circ = p^\circ = 1$ bar = 101 325 Pa
- Si X_i est une fraction molaire → $X^\circ = 1$

« $\boldsymbol{\gamma_i}$ » est le terme correctif qui prend en compte les interactions entre constituants du mélange. C'est une grandeur sans unités nommée « **coefficient d'activité** ».

Sa valeur témoigne de l'importance des interactions au sein du mélange. L'absence d'interactions entre « i » et les autres espèces correspond à $\gamma_i = 1$. Dans ce cas idéal, l'activité d'une espèce chimique est assimilable à sa concentration, pression partielle, etc.

3. EN PRATIQUE…

L'activité d'un constituant est liée au « statut » du constituant dans le mélange.

► **Le constituant « i » est à l'état liquide ou solide, et est « pur » ou seul dans sa phase**

Dans ce cas, l'espèce « i » ne participe pas à un mélange. Sa fraction molaire et son coefficient d'activité sont égaux à 1. Et donc sont activité vaut 1.

(C'est le cas par exemple d'une solution aqueuse contenant du mercure. Mercure et eau ne sont pas miscibles : l'interaction du mercure avec l'eau est quasi impossible)

► **Le constituant « i » est un gaz considéré comme parfait**

À nouveau, les interactions sont considérées comme nulles (gaz parfait) et le coefficient d'activité est égal à 1.

On aura donc pour un gaz pur considéré comme parfait : $a_{\text{gaz parfait}} = \dfrac{P}{p°}$

► **Le constituant « i » joue le rôle de solvant**

Si « i » est le solvant, c'est-à-dire l'espèce majoritaire dans le mélange, on peut considérer que « i » est presque pur. En conséquence, $a_{\text{solvant}} \approx 1$.

► **Le constituant « i » est un soluté dont la concentration est très faible**

Si « i » est en solution très diluée ($< 10^{-3}$ mol.L^{-1}), on peut considérer que les interactions de « i » avec d'autres solutés (ou lui-même) sont limitées. Dans ce cas, on considère que $\gamma_i \approx 1$, ce qui implique :

$$a_i = \frac{X_i}{X°}$$

Le tableau ci-dessous résume les approximations courantes effectuées en chimie.

État de « i » dans le mélange	**Exemple**	**Activité**
Corps pur (liquide ou solide)	Précipité (molécule peu soluble) dans une solution aqueuse	$a_i = 1$
Solvant d'une solution liquide ou solide	H_2O dans une solution aqueuse	$a_i \approx 1$
Gaz pur parfait de pression P	Dégagement de H_2 au sein d'une solution aqueuse acide	$a_i = \dfrac{P}{p°}$
Constituant d'un mélange liquide ou solide	Alliages, solutions concentrées sans solvant	$a_i = x_i$
Constituant d'un mélange liquide avec solvant	Solutions aqueuses	$a_i = \dfrac{C_i}{C°}$
Gaz parfait dans un mélange de gaz de pression totale P_t	Réaction de craquage d'hydrocarbures	$a_i = \dfrac{P_i}{p°} = \dfrac{x_i P_t}{p°}$

61 La constante d'équilibre

1. EN QUELQUES MOTS…

Un grand nombre de transformations chimiques ne sont pas totales. Cela veut dire que lorsque la réaction est terminée, on obtient un mélange qui contient à la fois des réactifs et des produits. Le système a atteint un **état d'équilibre**.

Cet état est caractérisé par un paramètre thermodynamique sans unité nommé « **la constante d'équilibre** » que l'on note **K**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

La constante d'équilibre (K) d'une transformation chimique est une grandeur qui caractérise l'état du système chimique à l'équilibre. Elle renseigne sur la composition du mélange à l'équilibre (proportion de réactifs et de produits) que le système cherchera **à atteindre et à conserver**.

Pour une transformation impliquant « N » constituants « i »,

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots = \ldots + \nu_{N-1}\, a_{N-1} + \nu_N a_N$$

On définit K comme étant : $K = \prod_{i}^{N} (a_{i,\,eq})^{\nu_i}$ ($\prod$ étant l'opérateur produit)

$a_{i,eq}$ est l'activité du constituant « i » à l'équilibre.
ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant « i » dans la réaction ; ν_i est positif pour les produits et négatif pour les réactifs (Fiche 8).

Pour une transformation à 4 constituants : $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$

$$K = \frac{(a_{D,eq})^{\nu_D} \times (a_{C,eq})^{\nu_C}}{(a_{B,eq})^{\nu_B} \times (a_{A,eq})^{\nu_A}}$$

La constante d'équilibre est un produit d'activités qui sont des grandeurs sans unités. **K est donc une grandeur sans dimension**. K ne dépend que de la température et de la pression du milieu où a lieu la réaction.

La valeur de K renseigne sur le sens d'évolution d'une transformation chimique.

$$\nu_A A + \nu_B B \underset{\text{sens inverse}}{\overset{\text{sens direct}}{\rightleftarrows}} \nu_C C + \nu_D D$$

- K >1, le système évolue en sens direct.
- K < 1, le système évolue en sens inverse.
- K >> 10^3, on considère que la transformation est quasi totale en sens direct.

3. EN PRATIQUE…

Par commodité, on admettra toujours que les interactions entre constituants sont faibles, ce qui permet alors d'assimiler « activités » et « variables de composition » (Fiche 60).

Les constantes d'activité seront donc exprimées en termes de concentrations, pressions partielles ou fractions molaires.

- **Mélange de gaz supposés parfaits** $CO_{2(g)} + H_2S_{(g)} = H_2O_{(g)} + COS_{(g)}$

$$K = \frac{(a_{H_2O,eq}) \cdot (a_{COS,eq})}{(a_{CO_2,eq}) \cdot (a_{H_2S,eq})} \approx \frac{\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{p°}\right)\left(\frac{P_{COS,eq}}{p°}\right)}{\left(\frac{P_{CO_2,eq}}{p°}\right)\left(\frac{P_{H_2S,eq}}{p°}\right)} = \frac{(P_{H_2O,eq})(P_{COS,eq})}{(P_{CO_2,eq})(P_{H_2S,eq})}$$

Si la transformation chimique fait intervenir des coefficients stœchiométriques différents de 1, on pourra tout de même simplifier les termes p° si les pressions sont exprimées en bar.

$$N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$$

$$K = \frac{(a_{NO_2,eq})^2}{(a_{N_2O_4,eq})} \approx \frac{\left(\frac{P_{NO_2,eq}}{p°}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4,eq}}{p°}\right)} = \frac{(P_{NO_2,eq})^2}{(P_{N_2O_4,eq}) \cdot p°} = \frac{(P_{NO_2,eq})^2}{(P_{N_2O_4,eq})}$$

- **Mélange d'espèces solvatées** $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Dans cette transformation, l'eau joue le rôle de solvant. Son activité est égale à 1. De plus, il est possible de simplifier les termes C° si les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1}.

$$K = \frac{(a_{H_3O^+,eq}) \cdot (a_{CH_3COO^-,eq})}{(a_{CH_3COOH,eq}) \cdot (a_{H_2O,eq})} \approx \frac{\left(\frac{C_{H_3O^+,eq}}{C°}\right) \cdot \left(\frac{C_{CH_3COO^-,eq}}{C°}\right)}{\left(\frac{C_{CH_3COOH,eq}}{C°}\right)} = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Par abus de notation, pour éviter une écriture pesante, il est relativement courant d'écrire les activités (ou les concentrations, pressions partielles, fractions molaires) des espèces sans l'indice « eq », ce qui constitue un abus de notation.

- **Mélange hétérogène** $Ag_2CrO_{4(s)} = 2Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$$K = \frac{(a_{Ag^+,eq})^2 \cdot (a_{CrO_4^{2-},eq})}{(a_{Ag_2CrO_4,eq})} = (a_{Ag^+,eq})^2 \cdot (a_{CrO_4^{2-},eq}) \approx \left(\frac{C_{Ag^+,eq}}{C°}\right)^2 \cdot \left(\frac{C_{CrO_4^{2-},eq}}{C°}\right)$$

L'activité des espèces solvatées peut être assimilée à des concentrations. De plus, l'espèce solide est insoluble (puisque non marquée « aq ») et est donc seule dans sa phase : son activité est égale à 1.

62 Le quotient réactionnel

1. EN QUELQUES MOTS...

La constante d'équilibre, paramètre caractérisant l'état d'équilibre d'une réaction chimique, peut être utilisée pour prévoir le sens d'une réaction chimique. Pour ce faire, on la compare à une grandeur nommée **quotient réactionnel**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Pour une transformation impliquant « N » constituants « i »,

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots = \ldots + \nu_{N-1}\, a_{N-1} + \nu_N a_N$$

On définit le quotient réactionnel Q_r comme étant :

$$Q_r = \prod_{i}^{N} (a_i)^{\nu_i} \qquad (\prod \text{ étant l'opérateur produit})$$

a_i est l'activité du constituant « i » à un moment donné de la réaction.
ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant « i » dans la réaction ($\nu_i > 0$ si « i » est un produit ; $\nu_i < 0$ si « i » est un réactif).

La constante d'équilibre n'est donc que le quotient réactionnel à l'équilibre. En conséquence, la comparaison de Q_r et de K permet de prévoir le sens d'une réaction chimique (Fiche 61).

$$\nu_A A + \nu_B B \underset{\textit{Sens indirect} \text{ (Sens 2)}}{\overset{\textit{Sens direct} \text{ (Sens 1)}}{\rightleftarrows}} \nu_C C + \nu_D D$$

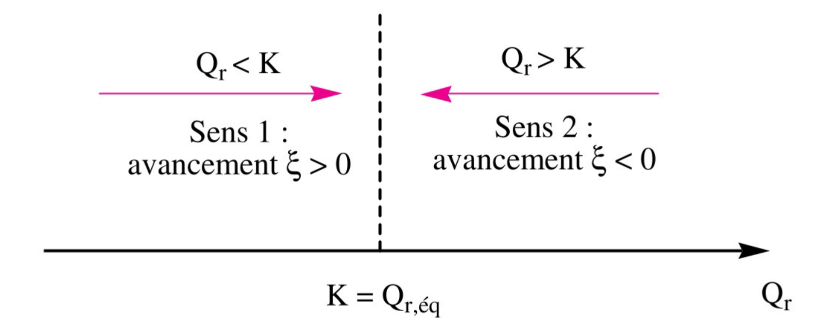
On a dans ce cas :

$$Q_r = \frac{(a_C)^{\nu_C} \times (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} \times (a_B)^{\nu_B}}$$

Dans la pratique, on calcule Q_r à un instant de la réaction et on le compare à la constante d'équilibre K. Trois cas sont alors possibles :

- $Q_r = K$: le système est déjà à l'équilibre et n'évoluera pas.
- $Q_r > K$: le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Pour que les valeurs de Q_r et K s'égalisent, Q_r doit **diminuer**. Les activités des réactifs (A et B) doivent s'élever au détriment de celles des produits (C et D) : la réaction se déplacera dans le **sens indirect** (avancement réactionnel $\xi < 0$).
- $Q_r < K$: le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Pour que les valeurs de Q_r et K s'égalisent, Q_r doit **augmenter**. Les activités des réactifs (A et B) doivent diminuer : la réaction se déplacera dans le **sens direct** (avancement réactionnel $\xi > 0$).

Le schéma suivant résume ces trois cas :



3. EN PRATIQUE…

On considère la réaction d'estérification suivante à 298 K :

$$CH_3CO_2H_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + CH_3CO_2CH_{3(l)}$$

On travaille à pression constante. Le mélange initial contient 2 moles d'acide acétique, 1,5 mole d'éthanol, 0,5 mole d'eau et 1 mole d'éthanoate d'éthyle. Sachant que la constante d'équilibre de cette réaction vaut 5,5 à 298 K, on peut prévoir le sens (1 ou 2) d'évolution du système.
Formulons le quotient réactionnel. On a alors :

$$Q_r = \frac{(a_{H_2O})^1 \times (a_{CH_3CO_2CH_3})^1}{(a_{CH_3CO_2H})^1 \times (a_{CH_3OH})^1}$$

Il s'agit d'un mélange en phase liquide. Si on exprime les activités sous forme de fraction molaire ($a_i = \gamma_i x_i$) et que l'on estime les interactions négligeables ($a_i = x_i$), on a :

$$Q_r = \frac{(x_{H_2O}) \times (x_{CH_3CO_2CH_3})}{(x_{CH_3CO_2H}) \times (x_{CH_3OH})}$$

On sait que $x_i = \frac{n_i}{n_t}$, d'où : $Q_r = \frac{(n_{H_2O}) \times (n_{CH_3CO_2CH_3})}{(n_{CH_3CO_2H}) \times (n_{CH_3OH})}$.

En appliquant les conditions initiales, on a :

$$Q_r = \frac{0,5 \times 1}{2 \times 1,5} = 0,167 < K = 5,5$$

La réaction va donc évoluer dans le **sens direct**.

63 Composition à l'équilibre

1. EN QUELQUES MOTS...

La constante d'équilibre, paramètre caractérisant l'état d'équilibre d'une réaction chimique, peut être utilisée pour calculer la composition du système à l'équilibre, c'est-à-dire la quantité de matière de chaque constituant.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Pour une transformation impliquant « N » constituants « i », K est défini comme (Fiche 61) :

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots = \ldots + \nu_{N-1} a_{N-1} + \nu_N a_N$$

$$K = \prod_i^N (a_{i,\,eq})^{\nu_i} \qquad \left(\prod \text{ étant l'opérateur produit}\right)$$

Les activités sont reliées aux variables de composition des constituants (concentrations, fractions molaires, pressions partielles….) à l'équilibre (Fiche 60).

$$K = \prod_i^N (a_{i,\,eq})^{\nu_i} = f(x_{i,\,eq}, C_{i,\,eq}, p_{i,\,eq})$$

Un tableau d'avancement permet de relier ces variables à l'avancement de la transformation (Fiche 8).

$$K = f(x_{i,\,eq}, C_{i,\,eq}, p_{i,\,eq}) = f(n_{i,\,eq}) = f(n_{i,\,0} + \nu_i \xi_{eq})$$

Le problème se résume alors à la résolution d'une équation [$K = f(\xi_{eq})$] qui donne l'avancement à l'équilibre et donc les quantités de tous les constituants.

3. EN PRATIQUE...

La constante de la réaction suivante vaut 5,5 à 298 K :

$$CH_3CO_2H_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + CH_3CO_2CH_{3(l)}$$

On mélange initialement 2 moles d'acide acétique, 1,5 mole d'éthanol, 0,5 mole d'eau et 1 mole d'éthanoate d'éthyle.

Formulons la constante d'équilibre. On a alors :

$$K = \frac{(a_{H_2O,eq})^1 \times (a_{CH_3CO_2CH_3,eq})^1}{(a_{CH_3CO_2H,eq})^1 \times (a_{CH_3OH,eq})^1}$$

Il s'agit d'un mélange en phase liquide. Exprimons les activités sous forme de fraction molaire en estimant les interactions négligeables, on a (Fiche 60) :

$$K = \frac{\left(x_{H_2O,eq}\right) \times \left(x_{CH_3CO_2CH_3,eq}\right)}{\left(x_{CH_3CO_2H,eq}\right) \times \left(x_{CH_3OH,eq}\right)}$$

On sait que $x_i = \frac{n_i}{n_t}$, d'où : $K = \frac{(n_{H_2O,eq}) \times (n_{CH_3CO_2CH_3,eq})}{(n_{CH_3CO_2H,eq}) \times (n_{CH_3OH,eq})}$

Dressons le tableau d'avancement (Fiche 8) :

	CH_3CO_2H +	CH_3OH =	$CH_3CO_2CH_3$ +	H_2O
État initial	2	1,5	1	0,5
État d'équilibre	$2 - \xi_{eq}$	$1,5 - \xi_{eq}$	$1 + \xi_{eq}$	$0,5 + \xi_{eq}$

En remplaçant dans la formule précédente,

$$K = \frac{(1 + \xi_{eq}) \times (0,5 + \xi_{eq})}{(2 - \xi_{eq}) \times (1,5 - \xi_{eq})}$$

Le développement de cette équation donne :

$$(K - 1)\xi_{eq}{}^2 - (1,5 + 3,5K)\xi_{eq} + (3K - 0,5) = 0$$

$$K = 5,5 \text{ , donc } 4,5\xi_{eq}{}^2 - 20,75\xi_{eq} + 16 = 0$$

Il s'agit d'une équation du second degré. Le calcul du discriminant donne :

$$\Delta = (-20,75)^2 - 4 \times 4,5 \times 16 = 142,5625$$

L'équation admet alors deux solutions :

$$\xi_{eq,1} = \frac{-(-20,75) + \sqrt{142,5625}}{2 \times 4,5} = 3,632 \text{ mol} \quad \xi_{eq,2} = \frac{-(-20,75) - \sqrt{142,5625}}{2 \times 4,5} = 0,979 \text{ mol}$$

De ces deux solutions, une seule est **chimiquement** acceptable. D'après le tableau d'avancement, on peut déterminer les valeurs minimales et maximales que peut prendre l'avancement :

- réaction totale dans le sens 1 (CH_3OH limitant) : $1,5 - \xi_{eq} = 0 \Rightarrow \xi_{eq} = 1,5$ mol
- réaction totale dans le sens 2 (H_2O limitant) : $0,5 + \xi_{eq} = 0 \Rightarrow \xi_{eq} = -0,5$ mol

$$-0,5 < \xi_{eq} < 1,5 \Rightarrow \mathbf{\xi_{eq} = 0,979\ mol}$$

D'où la composition du système à l'équilibre :

$n_{CH_3OH,eq} = 1,5 - \xi_{eq}$ $n_{CH_3OH,eq} = 1,5 - 0,979 = 0,521$ mol	$n_{CH_3CO_2H,eq} = 2 - \xi_{eq}$ $n_{CH_3CO_2H,eq} = 2 - 0,979 = 1,021$ mol
$n_{H_2O,eq} = 0,5 + \xi_{eq}$ $n_{H_2O,eq} = 0,5 + 0,979 = 1,479$ mol	$n_{CH_3CO_2CH_3,eq} = 1 + \xi_{eq}$ $n_{CH_3CO_2CH_3,eq} = 1 + 0,979 = 1,979$ mol

64 Les énergies en thermodynamique

1. EN QUELQUES MOTS…

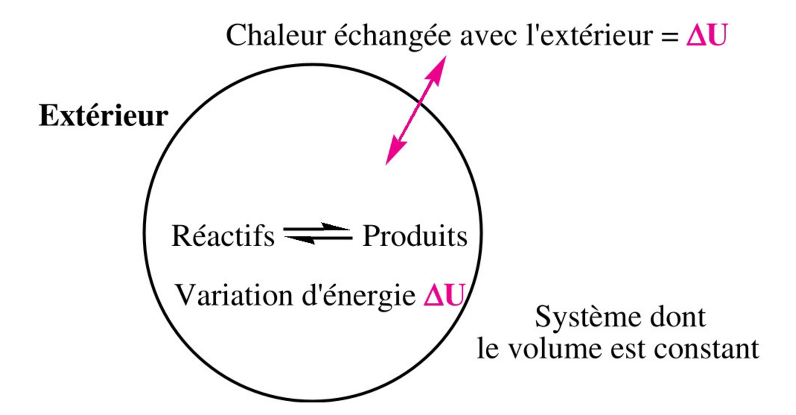
La **thermodynamique** permet d'étudier les variations d'énergie d'un système qui passe d'un état initial à un état final au cours d'une transformation. On peut utiliser différents types d'énergie (U, H, G, F) ou de grandeurs associées à l'énergie (S).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) L'énergie interne U

Considérons une transformation qui affecte un système. En chimie, on utilise l'énergie interne (**notée U ; unités en Joules : J**). Elle représente l'énergie propre du système dans lequel a lieu la réaction chimique (énergies de translation, rotation, vibration des molécules, énergies de liaisons entre atomes).

La variation d'énergie interne (notée ΔU) qui a lieu au cours d'une réaction chimique correspond à un échange de chaleur avec l'extérieur **lorsque le volume du système est maintenu constant**.



Ce résultat est fondamental. En effet, la chaleur est une grandeur expérimentalement accessible. Sa mesure lors d'une expérience à volume constant donne un accès direct à la variation d'énergie du système lors de la réaction.

b) L'enthalpie H

Dans de nombreuses expériences, les systèmes sont étudiés en maintenant la **pression constante**. On introduit alors une nouvelle énergie, l'**enthalpie H (unités en Joules : J)** qui est définie comme :

$$H = U + PV$$

La variation d'enthalpie (notée ΔH) qui a lieu au cours d'une réaction chimique correspond à un échange de chaleur avec l'extérieur si la pression du système est constante. L'enthalpie est donc une énergie « fabriquée » pour que sa variation corresponde à une grandeur expérimentalement mesurable à pression constante.

c) L'entropie S

Cette grandeur (**unité : J.K^{-1}**) notée S a été introduite par l'allemand Rudolph Clausius (1822-1888) en 1865 dans le but d'expliquer la spontanéité de certaines transformations (« *la Nature a toujours un sens* », « *on ne peut pas spontanément revenir en arrière* »). Le **second principe** de la thermodynamique précise ainsi que toute transformation naturelle d'un système a lieu dans le **sens de la production d'entropie du système**. L'entropie est donc un **critère d'évolution**.

C'est à l'autrichien Ludwig Boltzmann (1844-1906) que l'on doit l'interprétation de l'entropie. Cette dernière peut en effet être vue de manière simplifiée comme la mesure du désordre du système.

d) Les énergies libres

En réalité, le second principe s'applique difficilement à tous les systèmes. Il est donc nécessaire d'élaborer d'autres critères d'évolution qui sont :

- l'énergie libre F, définie telle que : F = U – TS (à volume constant)
- l'enthalpie libre G, définie telle que : G = H – TS (à pression constante)

(T est la température du système)

Le second principe se généralise alors pour tous les systèmes: toute transformation spontanée d'un système a lieu dans le sens de la diminution de son enthalpie libre (G) ou de son énergie libre (F).

3. EN PRATIQUE…

En chimie, la transformation étudiée est bien évidemment la réaction chimique. Le système correspond à l'ensemble des constituants de la réaction (réactifs, produits, solvant…). Les énergies choisies dépendent du but de l'étude (tableau ci-dessous).

But de l'étude	Caractéristique du système	Énergie
Variation d'énergie lors de la réaction	Volume constant (réaction entre gaz dans une enceinte indéformable)	U
Variation d'énergie lors de la réaction	Pression constante (réaction à pression atmosphérique)	H
Évolution du désordre lors de la réaction, calcul de ΔF et ΔG	–	S
Évolution spontanée de la réaction	Volume constant	F
Évolution spontanée de la réaction	Pression constante	G

Néanmoins, en général, on considère la réaction étudiée dans un état de référence (dit standard) où la pression est supposée constante (Fiche 65).

On utilisera alors l'enthalpie H pour caractériser les variations d'énergie du système et l'enthalpie G pour caractériser l'évolution du système (l'entropie S servira au calcul de G ainsi qu'à caractériser la structuration du système).

65 Les grandeurs standard de réaction

1. EN QUELQUES MOTS...

Au cours d'une réaction chimique, la variation d'énergie dépend des conditions expérimentales (pression, quantité de matière…) Il est donc nécessaire de définir des variations d'énergie générales auxquelles on pourra faire référence : ce sont les **grandeurs standard de réaction**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) L'état standard

La variation d'énergie (énergie interne, enthalpie, entropie, enthalpie libre…) d'une réaction chimique correspond à la différence d'énergie entre produits (fin de la réaction) et réactifs (début de la réaction). Cette variation est *a priori* dépendante des conditions expérimentales (température, pression, quantité de matière…). Comme il est impossible de comparer deux réactions chimiques si celles-ci ont été effectuées dans des conditions différentes, on définit un état de référence nommé « conditions standard » ou « état standard ». Il est repéré par un « ° » accolé à la grandeur et se caractérise par les conditions recensées dans le tableau suivant.

Paramètre	Conditions standard
Pression	$P_{totale} = p° = 1$ bar
Température	Paramètre non fixé à l'état standard
État des constituants de la réaction	L'état standard de chaque constituant correspond au corps pur dans son état physique le plus stable à p° et à la température considérée. Pour un gaz, il s'agit du gaz parfait correspondant. Pour un solide, il s'agit de la forme cristalline la plus stable à T et p°.

b) Grandeurs de réaction

On définit la grandeur de réaction $\Delta_r Z$ associée à une grandeur Z comme étant la dérivée de Z par rapport à l'avancement réactionnel à pression et température constantes :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,\,P}$$

On peut donc écrire en thermodynamique les grandeurs de réaction associées aux énergies.

Grandeur de réaction	Unité
Énergie interne de réaction $\Delta_r U$	$J.mol^{-1}$
Enthalpie de réaction $\Delta_r H$	$J.mol^{-1}$
Entropie interne de réaction $\Delta_r S$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
Énergie libre de réaction $\Delta_r F$	$J.mol^{-1}$
Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	$J.mol^{-1}$

c) Grandeurs standard de réaction

Par définition, **une grandeur de réaction n'est pas une variation**, c'est une dérivée. Elle est donc *a priori* définie pour n'importe quel avancement de la réaction et ne correspond pas à une différence d'énergie entre l'état final et l'état initial de la réaction.

$$\Delta_r Z = f(\xi)$$

La grandeur de réaction $\Delta_r Z$ est donc inutilisable pour représenter simplement une réaction chimique indépendamment des conditions expérimentales.

Par contre, à l'état standard, la grandeur de réaction $\Delta_r Z$ (notée $\mathbf{\Delta_r Z°}$) représente la variation de Z entre la fin (produits seuls) et le début (réactifs seuls) de la réaction quand les quantités de matière initiales des réactifs correspondent à leurs coefficients stœchiométriques et que la réaction a lieu dans les conditions standard.

$$\Delta_r Z° = Z°(\text{produits}) - Z°(\text{réactifs})$$

3. EN PRATIQUE…

► **États standards de quelques corps à 25 °C**

Corps	État standard à 25 °C	État non standard à 25 °C
Eau	liquide	glace, vapeur d'eau
Carbone	graphite	diamant
$CaCO_3$	calcite	aragonite

► **Interprétations des grandeurs standards de réaction**

Les tables thermodynamiques donnent pour la réaction ci-dessous les données suivantes :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \overset{\Delta_r Z°}{=} H_2O(l)$$

$\Delta_r H°(298) = -285{,}92 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S°(298) = -162{,}83 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$\Delta_r G°(298) = -237{,}25 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans les conditions standard à 25 °C, la réaction totale entre 1 mole de dihydrogène et 0,5 mole de dioxygène correspond :

- **à la libération de 285,92 kJ**. En effet, le signe < 0 signifie une perte d'énergie pour le système. La réaction est dite exothermique (endothermique si $\Delta_r H° > 0$). En conséquence, la réaction totale entre 2 moles de dihydrogène et 1 mole de dioxygène correspond à la libération de $285{,}92 \times 2 = 571{,}84$ kJ.
- **à une diminution d'entropie**, c'est-à-dire de désordre. Ceci est en accord avec le passage de 1,5 mole de gaz (état le plus désordonné possible) à 1 mole de liquide (état plus structuré que l'état gazeux).
- **à une diminution d'enthalpie libre**. On sait qu'un système évolue préférentiellement dans le sens de la diminution de G. La réaction considérée semble donc favorisée dans le sens direct (gauche-droite).

66 Influence de la température sur les grandeurs de réaction : lois de Kirchhoff

1. EN QUELQUES MOTS...

Les grandeurs de réaction $\Delta_r Z$ utilisées en thermodynamique chimique dépendent sensiblement de la température. On peut calculer la valeur d'une grandeur de réaction à une température donnée par le biais des lois (ou relations) de Kirchhoff.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

► Relations générales

Proposées par l'allemand Gustav Kirchhoff (1824-1887), ces relations permettent de calculer pour une réaction chimique donnée certaines grandeurs de réaction ($\Delta_r U°$, $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$) à une température T_2 en fonction de la même grandeur à une température T_1 :

$$\underbrace{\Delta_r Z°(T_2)}_{\text{inconnu}} \leftrightarrow \underbrace{\Delta_r Z°(T_1)}_{\text{connu}}$$

$$\Delta_r U°(T_2) = \Delta_r U°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i \nu_i C_{v,i}\right) dT$$

$$\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}\right) dT$$

$$\Delta_r S°(T_2) = \Delta_r S°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\left(\sum_i \nu_i C_{p,i}\right)}{T} dT$$

Avec :

- ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique du constituant « i » dans la réaction ($\nu_i > 0$ si « i » est un produit ; $\nu_i < 0$ si « i » est un réactif).
- $C_{v,i}$ et $C_{p,i}$ sont les **capacités calorifiques molaires** (unité : $J.K^{-1}.mol^{-1}$) à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p) du constituant « i » respectivement. Elles représentent l'énergie à fournir à une mole de « i » pour que la température de ce dernier augmente de 1 Kelvin. En d'autres termes, ces termes reflètent la facilité du constituant « i » à absorber de la chaleur.

  Elles permettent aussi de calculer la chaleur correspondant au passage d'une température T_1 à une température T_2 de « n » moles d'un constituant.

$$\Delta U = Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$$

$$\Delta H = Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_P dT$$



Les lois de Kirchhoff sont valables à condition **qu'aucun constituant ne change d'état** entre les températures T_1 et T_2. Les températures s'expriment en Kelvins.

► Simplifications des relations

Ces relations se simplifient en faisant l'hypothèse que les capacités calorifiques molaires dépendent peu de la température et restent constantes dans l'intervalle $[T_1, T_2]$. On obtient alors :

$$\Delta_r U°(T_2) = \Delta_r U°(T_1) + (T_2 - T_1)\sum_i \nu_i C_{v,i}$$

$$\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + (T_2 - T_1)\sum_i \nu_i C_{p,i}$$

$$\Delta_r S°(T_2) = \Delta_r S°(T_1) + \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}\right)\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

3. EN PRATIQUE…

On se propose de calculer les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à 800 K à partir des données ci-dessous. On supposera que les capacités calorifiques molaires sont indépendantes de la température.

$$2Fe(s) + O_2(g) \; = \; 2FeO(s) \qquad (1)$$

$\Delta_r S_1°(298) = -142{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$\Delta_r H_1°\ (298) = -532\ kJ.mol^{-1}$
$C_p(FeO, s) = 48{,}13\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$C_p(O_2, g) = 29{,}30\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$C_p(Fe, s) = 25{,}24\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Les relations de Kirchhoff sont applicables puisqu'aucun des constituants (FeO, Fe et O_2) ne change d'état entre 298 et 800 K. On obtient donc :

- $\Delta_r H_1°(T_2) = \Delta_r H_1°(T_1) + (T_2 - T_1)\sum_i \nu_i C_{p,i} = \Delta_r H_1°(T_1) + (T_2 - T_1)\times(2C_{p,FeO} - 2C_{p,Fe} - C_{p,O_2})$

  $\Delta_r H_1°(800) = \underbrace{\Delta_r H_1°(298)}_{-532\,000} + (800 - 298)\times(2\times 48{,}13 - 2\times 25{,}24 - 29{,}30)$

  $\mathbf{\Delta_r H_1°(800) = -523{,}7\ kJ.mol^{-1}}$

  La réaction (1) est donc exothermique à 800 K.

- $\Delta_r S_1°(T_2) = \Delta_r S_1°(T_1) + \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}\right)\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \Delta_r S_1°(T_1) + (2C_{p,FeO} - 2C_{p,Fe} - C_{p,O_2})\times\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

  $\Delta_r S_1°(800) = \underbrace{\Delta_r S_1°(298)}_{-142{,}2} + (2\times 48{,}13 - 2\times 25{,}24 - 29{,}30)\times\ln\left(\frac{800}{298}\right)$

  $\mathbf{\Delta_r S_1°(800) = -125{,}9\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

  Le système s'organise au cours de cette réaction.

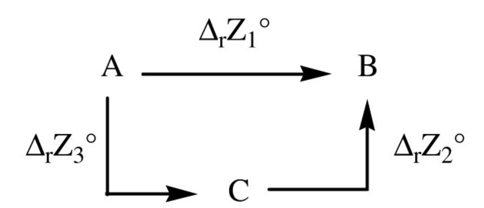
67 Les cycles thermodynamiques

1. EN QUELQUES MOTS…

Le calcul de grandeurs standard de réaction ($\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$, $\Delta_r G°$…) peut se faire en utilisant des cycles thermodynamiques. En d'autres termes, on utilise des transformations dont les paramètres sont connus, afin d'obtenir les caractéristiques énergétiques de la réaction étudiée.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

En thermodynamique chimique, on définit un cycle comme étant une « **boucle** » qui permet de relier une réaction chimique dans des conditions données à d'autres réactions.



Dans ce cas, la transformation de A en B ne dépend pas du chemin parcouru et on a pour le cycle donné plus haut :

$$\Delta_r Z_1° = \Delta_r Z_3° + \Delta_r Z_2°$$

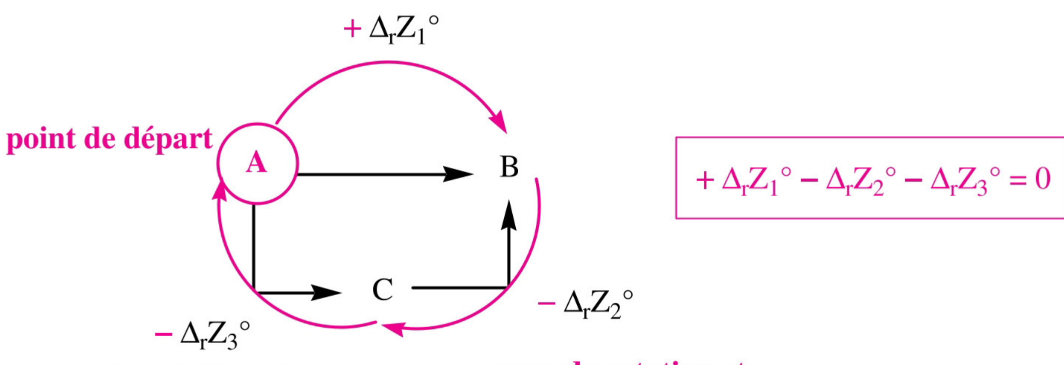
Pour un cycle thermodynamique quelconque, la relation générale suivante s'applique :

$$\sum_i b_i \Delta_r Z_i°(T) = 0$$

« $\Delta_r Z_i°(T)$ » est la grandeur caractéristique de la réaction « i »

« b_i » est égal à + 1 ou – 1 : on part d'une molécule et on tourne sur le cycle jusqu'à revenir au point de départ. La valeur de « b » est de :

- « + 1 » pour les réactions qui vont dans le sens de rotation ;
- « – 1 » pour celles qui vont dans le sens opposé.



3. EN PRATIQUE...

Calculons l'enthalpie standard de la réaction (1) :

$$C_6H_6(l) + 3H_2(g) = C_6H_{12}(l) \qquad (1)$$

On possède les données suivantes à 298 K :

$$C_6H_6(l) + \frac{7}{2}O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad (2) \quad \Delta_r H_2° = -3\,273\,kJ.mol^{-1}$$

$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad (3) \quad \Delta_r H_2° = -3\,924\,kJ.mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \qquad (4) \quad \Delta_r H_4° = -286\,kJ.mol^{-1}$$

On peut inclure les réactions (1), (2), (3) et (4) dans le cycle suivant. Ce dernier est constitué de la réaction (4) comptées 3 fois et des réactions (1), (2) et (3) comptées une fois.

$C_6H_6(l)$ + $3H_2(g)$ $\xrightarrow{\Delta_r H_1°}$ $C_6H_{12}(l)$

$+\frac{7}{2}O_2(g)$ $+\frac{1}{2}O_2(g)$ $+ 9\,O_2(g)$

$\Delta_r H_2°$ ↓ $3\Delta_r H_4°$ ↓ $\Delta_r H_3°$ ↓

$6\,CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $3\,H_2O(l)$ = $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$

On peut appliquer les règles de « parcours » du cycle de la manière suivante :

- On part de « $C_6H_6(l) + 3H_2(g)$ » et on circule de gauche à droite. La réaction (1) est dans le sens de circulation : $+\Delta_r H_1°$
- La réaction (3) est dans le sens de circulation : $+\Delta_r H_3°$
- La réaction (2) est dans le sens opposé de la circulation : $-\Delta_r H_2°$
- La réaction (4), comptée 3 fois, est dans le sens opposé de la circulation : $-3\Delta_r H_4°$
- On revient au point de départ.

« Parcourir » le cycle permet donc d'aboutir à la relation :

$$\Delta_r H_1°(298) + \Delta_r H_3°(298) - \Delta_r H_2°(298) - 3\times\Delta_r H_4°(298) = 0$$

D'où :

$$\Delta_r H_1°(298) = -\Delta_r H_3°(298) + \Delta_r H_2°(298) + 3\times\Delta_r H_4°(298)$$

$$\Rightarrow \mathbf{\Delta_r H_1°(298) = -207\ kJ.mol^{-1}}$$



On peut retrouver le même résultat en utilisant la méthode des combinaisons linéaires (Fiche 70).

68 Influence de la température et du changement d'état sur les grandeurs de réaction

1. EN QUELQUES MOTS...

Les lois de Kirchhoff ne sont pas applicables si un **changement d'état** intervient lorsque l'on passe d'une température T_1 à une température T_2. Il est alors nécessaire d'effectuer un **cycle thermodynamique**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Dans le cas où une (ou plusieurs) des espèces chimiques change d'état lors du passage de T_1 à T_2, on doit élaborer un cycle thermodynamique en appliquant les règles suivantes pour chaque étape du cycle (Fiche 67) :

- la variation d'enthalpie qui correspond au passage de T_1 à T_2 pour « n » moles d'un constituant (si C_p ne dépend pas de la température) est :

$$\Delta H = Q = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p (T_2 - T_1)$$

- la variation d'entropie qui correspond au passage de T_1 à T_2 pour « n » moles d'un constituant (si C_p ne dépend pas de la température) est :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- la variation d'enthalpie qui correspond au changement d'état de « n » moles d'un constituant à une température $T_{état}$ est (où $\Delta_{état}H°$ est la grandeur standard de la réaction de changement d'état) :

$$\Delta H = n\, \Delta_{état} H°$$

- la variation d'entropie qui correspond au changement d'état de « n » moles d'un constituant à une température $T_{état}$ est :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{état}} = \frac{n\, \Delta_{état} H°}{T_{état}}$$

3. EN PRATIQUE...

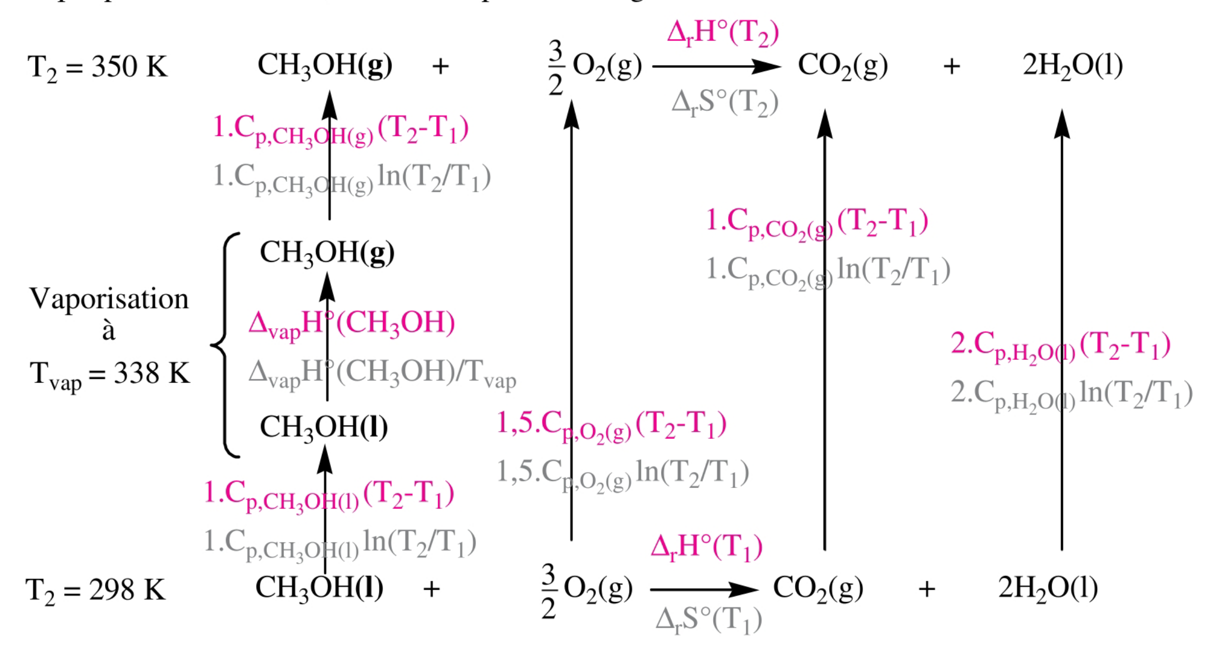
On se propose de calculer les enthalpie et entropie standard de la réaction de combustion du méthanol à 350 K à partir des données ci-dessous (les capacités calorifiques molaires sont supposées indépendantes de la température).

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

	$CH_3OH(g)$	**$CH_3OH(l)$**	**$O_2(g)$**	**$CO_2(g)$**	**$H_2O(l)$**
C_p ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	43,9	81,6	29,4	37,1	75,2

Température de vaporisation du méthanol	$\Delta_{vap}H°$ (CH_3OH, l, 338)	$\Delta_r H°$ (298)	$\Delta_r S°$(298)
338 K	35,3 kJ.mol^{-1}	– 725 kJ.mol^{-1}	– 80,17 J.K^{-1}.mol^{-1}

L'analyse des données montre que le méthanol change d'état (vaporisation à 338 K) entre 298 et 350 K. Les relations de Kirchhoff ne sont donc pas applicables. Un cycle thermodynamique peut être élaboré, tenant compte du changement d'état du méthanol.



- **Calcul de l'enthalpie standard de réaction :**

$$\Delta_r H°(T_2) - C_{p,CO_2,g}(T_2 - T_1) - 2C_{p,H_2O,l}(T_2 - T_1) - \Delta_r H°(T_1) + 1,5C_{p,O_2,g}(T_2 - T_1)$$
$$+C_{p,CH_3OH,l}(T_{vap} - T_1) + C_{p,CH_3OH,g}(T_2 - T_{vap}) + \Delta_{vap}H°(CH_3OH) = 0$$
$$\Rightarrow \Delta_r H°(T_2) = C_{p,CO_2,g}(T_2 - T_1) + 2C_{p,H_2O,l}(T_2 - T_1) + \Delta_r H°(T_1) - 1,5C_{p,O_2,g}(T_2 - T_1)$$
$$-C_{p,CH_3OH,l}(T_{vap} - T_1) - C_{p,CH_3OH,g}(T_2 - T_{vap}) - \Delta_{vap}H°(CH_3OH)$$
$$\Rightarrow \mathbf{\Delta_r H°(350) = -756,6\ kJ.mol^{-1}}$$

- **Calcul de l'entropie standard de réaction :**

$$\Delta_r S°(T_2) - C_{p,CO_2,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - 2C_{p,H_2O,l}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \Delta_r S°(T_1) + 1,5C_{p,O_2,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$+C_{p,CH_3OH,l}\ln\left(\frac{T_{vap}}{T_1}\right) + C_{p,CH_3OH,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_{vap}}\right) + \frac{\Delta_{vap}H°(CH_3OH)}{T_{vap}} = 0$$
$$\Rightarrow \Delta_r S°(T_2) = C_{p,CO_2,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + 2C_{p,H_2O,l}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \Delta_r S°(T_1) - 1,5C_{p,O_2,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$-C_{p,CH_3OH,l}\ln\left(\frac{T_{vap}}{T_1}\right) - C_{p,CH_3OH,g}\ln\left(\frac{T_2}{T_{vap}}\right) - \frac{\Delta_{vap}H°(CH_3OH)}{T_{vap}} = 0$$
$$\Rightarrow \mathbf{\Delta_r S°(350) = -173,35\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

69 L'énergie de liaison

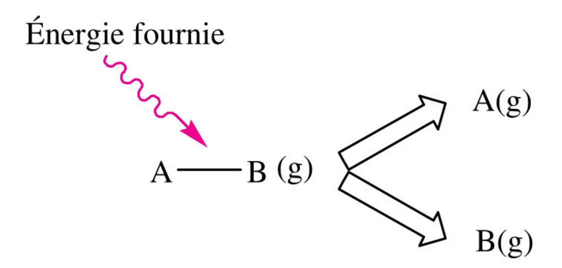
1. EN QUELQUES MOTS...

Les calculs thermodynamiques permettent de quantifier la « force » d'une liaison chimique sous la forme de l'énergie de liaison. Pour cela, on va s'intéresser à la rupture de liaisons covalentes.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Une liaison covalente entre deux atomes met en jeu un partage d'électrons. On peut quantifier la « force » d'une liaison par son **énergie de liaison**. Cette dernière, notée $\mathbf{E_\ell}$ et exprimée en J.mol^{-1}, est définie comme l'énergie qu'il faut **fournir** à une mole de liaison A-B pour que celle-ci se rompe et provoque la formation des deux atomes A et B.

A, B et A-B sont considérés **dans l'état gazeux**.



La réaction chimique associée est donc :

$$A\text{—}B\,(g) \;=\; A(g) + B(g)$$

En respectant la convention de signe des énergies en thermodynamique, l'énergie de liaison est une grandeur **positive** puisqu'elle concerne un système qui reçoit de l'énergie. E_ℓ étant une énergie associée à une réaction chimique, elle pourra être calculée en utilisant les grandeurs de réactions (Δ_rU, Δ_rH…).



La définition proposée dans cette fiche correspond à celle qui est proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), l'organisme qui « régit » la nomenclature en chimie. Cependant, certains ouvrages ne suivent pas la recommandation de l'IUPAC. L'énergie de liaison est alors considérée comme l'énergie libérée par la formation d'une liaison A—B à partir des atomes A et B.

$$A(g) + B(g) \;=\; A\text{—}B\,(g)$$

Avec cette définition, la valeur absolue de l'énergie ne change pas mais son signe est affecté et E_ℓ est considérée comme négative (le système perd de l'énergie).

En pratique, l'utilisateur doit respecter la définition de l'IUPAC. Malheureusement, dans les tables de données, c'est à l'utilisateur de faire attention et de « reconnaître » la définition utilisée en fonction du signe (> 0 ou < 0).

3. EN PRATIQUE…

Calculons la valeur de l'énergie d'une liaison azote-hydrogène (N-H) à partir des données suivantes :

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) = 2N_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta_rH_1° = -1\,530 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \qquad \Delta_rH_2° = -568 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$N_2(g) = 2N(g) \qquad \Delta_rH_3° = E_\ell(\text{N-N}) = 940 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$H_2(g) = 2H(g) \qquad \Delta_rH_4° = E_\ell(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pour calculer l'énergie de la liaison N-H (que l'on notera $E_\ell(N-H)$), il est nécessaire d'en écrire la réaction de rupture.

$$\text{N-H}(g) = N(g) + H(g) \qquad E_\ell(N-H)$$

Les données de l'exercice concernent la molécule d'ammoniac (NH_3) qui contient 3 liaisons N-H. La réaction de rupture de ces trois liaisons est donc :

$$NH_3(g) = N(g) + 3H(g) \qquad (5)$$

Puisque l'ammoniac contient **trois liaisons**, l'énergie associée à cette réaction est trois fois l'énergie de la liaison N-H$(3 \times E_\ell(N-H))$.

De plus, on remarque que la réaction (5) est la combinaison des réactions (1), (2), (3) et (4) (Fiche 70) :

$$4 \times (5) = (1) - 3 \times (2) + 2 \times (3) + 6 \times (4)$$

En étendant cette relation aux énergies, on déduit :

$$4 \times \underbrace{\Delta_rH°}_{3.E_\ell(N-H)} = \Delta_rH_1° - 3\times\Delta_rH_2° + 2\times\Delta_rH_3° + 6\times\Delta_rH_4°$$

Et finalement,

$$E_\ell(N-H) = \frac{1}{12}\Delta_rH_1° - \frac{1}{4}\times\Delta_rH_2° + \frac{1}{6}\times\Delta_rH_3° + \frac{1}{2}\times\Delta_rH_4°$$

$$E_\ell(N-H) = \frac{1}{12}\times(-1\,530) - \frac{1}{4}\times(-568) + \frac{1}{6}\times 940 + \frac{1}{2}\times 436$$

$$\mathbf{E_\ell(N-H) = 389{,}16 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

70 Combinaisons linéaires de réactions chimiques

1. EN QUELQUES MOTS...

Utiliser des cycles thermodynamiques n'est pas la seule méthode de calcul des grandeurs de réaction ($\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$, $\Delta_r G°$...). Une autre façon de procéder consiste à décomposer la réaction étudiée en d'autres réactions chimiques. On parle alors de **combinaisons linéaires de réactions**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Une réaction chimique (a) peut être décomposée en plusieurs autres réactions. On effectue alors une somme de réactions chimiques nommée **combinaison linéaire de réactions chimiques**.

$$\begin{array}{lll} A + E = F & (1) & \times (+1) \\ 2E + 2B = 2C & (2) & \times (0{,}5) \\ G + D = F & (3) & \times (-1) \\ .... & & \\ \nu_R R = \nu_P P & (i) & \times (\sigma_i) \\ .... & & \\ \hline A + B = C + D & (a) & \end{array}$$

La combinaison est symbolisée par l'équation suivante :

$$\boxed{(a) = \sum_i \sigma_i (i)}$$

« σ_i » est un facteur multiplicatif de la réaction (i). Il peut être positif ou négatif.

« (i) » est l'une des réactions qui permet de retrouver le bilan de (a) par combinaison linéaire.

La combinaison linéaire est une addition de réactions chimiques. Chacune des réactions possède des grandeurs thermodynamiques, comme les grandeurs de réaction (Fiche 65). On peut ainsi « étendre » cette combinaison linéaire aux grandeurs de réaction, d'où l'écriture :

$$\Delta_r Z_a°(T) = \sum_i \sigma_i \Delta_r Z_i°(T)$$

3. EN PRATIQUE…

Calculons l'enthalpie standard de la réaction (1) :

$$C_6H_6(l) + 3H_2(g) = C_6H_{12}(l) \qquad (1)$$

On possède les données suivantes à 298 K :

$$C_6H_6(l) + 7{,}5O_2(g) = 6\,CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad (2)\quad \Delta_rH_2° = -3\,273\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) = 6\,CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad (3)\quad \Delta_rH_3° = -3\,924\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + 0{,}5O_2(g) = H_2O(l) \qquad (4)\quad \Delta_rH_4° = -286\text{ kJ.mol}^{-1}$$

On peut exprimer la réaction (1) en fonction des réactions (2), (3) et (4). Les coefficients pour chaque réaction doivent permettre après calculs et simplifications, de retrouver le bilan de (1). Un coefficient positif signifie que l'on prend la réaction telle qu'écrite dans les données. Un coefficient négatif implique de prendre la réaction dans le sens opposé à celui présenté dans les données :

$$C_6H_6(l) + 7{,}5O_2(g) = 6\,CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad (2)\times\ \mathbf{1}$$

$$6\,CO_2(g) + 6H_2O(l) = C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \qquad (3)\times\mathbf{-1}$$

$$3H_2(g) + 1{,}5O_2(g) = 3H_2O(l) \qquad (4)\times\ \mathbf{3}$$

$$C_6H_6(l) + 3H_2(g) = C_6H_{12}(l) \qquad (1)$$

$$(1) = 1\times(2) - 1\times(3) + 3\times(4)$$

L'extension de cette combinaison de réactions aux enthalpies de réaction donne :

$$\Delta_rH_1°(298) = \Delta_rH_2°(298) - \Delta_rH_3°(298) + 3\Delta_rH_4°(298) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_rH_1°(298) = -207\ \text{kJ.mol}^{-1}$$



On peut retrouver le même résultat en utilisant la méthode des cycles thermodynamiques (Fiche 67). Par ailleurs, les deux méthodes (cycles ou combinaisons) sont parfaitement équivalentes et le choix de la résolution ne dépend que de la familiarité du lecteur vis-à-vis de leur utilisation.

71 Les lois de Hess

1. EN QUELQUES MOTS…

Les énergies standard de réaction ($\Delta_r H°$, $\Delta_r U°$…) peuvent être calculées à partir d'énergies standard de formation ($\Delta_f H°$, $\Delta_f U°$…). Ces calculs reposent sur les lois de Hess.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Réaction de formation en thermodynamique

On définit la réaction de formation d'une molécule comme étant la formation d'une mole de ce composé à partir des éléments qui le constituent. Ces derniers sont pris sous forme de **corps simples**, dans leur état le plus stable à la pression et à la température considérées. Par exemple, la réaction de formation du dioxyde de carbone à pression atmosphérique et à 25 °C est :

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$$

b) Grandeurs standards de formation

L'enthalpie de formation d'un composé X, notée $\mathbf{\Delta_f H}$ (**unité : J.mol^{-1}**) est égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation, à pression constante, d'une mole de ce composé à partir des éléments le constituant, ces derniers étant pris sous leur forme la plus stable à T et P considérées.

Lorsque l'on est dans les conditions standard ($P = p°$), la grandeur précédente est l'**enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$**.

D'autres grandeurs standard de formation peuvent être définies :

Grandeur standard de formation	Unité
Énergie interne de formation $\Delta_f U°$	$J.mol^{-1}$
Entropie standard de formation $\Delta_f S°$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
Énergie libre standard de formation $\Delta_f F°$	$J.mol^{-1}$
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°$	$J.mol^{-1}$

Les énergie interne, enthalpie et enthalpie libre standard de formation d'une molécule à 25° sont consignées dans des tables thermodynamiques.



Une grandeur de formation d'un corps simple sous sa forme la plus stable est nulle par définition à T et P données (puisque correspondant à la transformation de la molécule en elle-même).

c) Loi(s) de Hess

Publiées en 1840 par le médecin et chimiste suisse Germain Henri Hess (1802-1850), ces lois permettent de calculer n'importe quelle grandeur standard de réaction à partir des grandeurs standard de formation :

$$\Delta_r H°(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i°(T) \qquad \Delta_r U°(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f U_i°(T)$$

$$\Delta_r F°(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f F_i°(T) \qquad \Delta_r G°(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i°(T)$$

« ν_i » est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant « i » dans la réaction ($\nu_i > 0$ si « i » est un produit ; $\nu_i < 0$ si « i » est un réactif).
« $\Delta_f Z_i°$ » est la grandeur standard de formation (Z = U, H, F, G) du constituant « i ».).

Il existe aussi une loi de Hess pour les entropies standard de formation :

$$\Delta_r S°(T) = \sum_i \nu_i S_i°(T)$$



Exceptionnellement, cette loi n'utilise pas d'entropie de formation mais directement l'entropie absolue d'une molécule $S_i°$. Contrairement aux autres énergies, l'entropie d'une molécule est accessible car on dispose pour cette grandeur d'une référence (théorème de Nernst : l'entropie d'un cristal est nul au zéro absolu).

3. EN PRATIQUE…

On se propose de calculer les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à 25°C à partir des données exposées ci-dessous.

$$CH_4(s) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad (1)$$

$S°(CH_4, s, 298) = 186,2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S°(O_2, g, 298) = 205\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S°(H_2O, l, 298) = 69,9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S°(CO_2, g, 298) = 213,6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$\Delta_f H°(H_2O, l, 298) = -285,8\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_f H°(CH_4, s, 298) = -74,8\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_f H°(CO_2, g, 298) = -393,5\ kJ.mol^{-1}$

On applique alors les lois de Hess :

$$\Delta_r H_1°(298) = \underbrace{\Delta_f H°(CO_2, g, 298)}_{-393,5} + 2\underbrace{\Delta_f H°(H_2O, l, 298)}_{-285,8} - 2\underbrace{\Delta_f H°(O_2, g, 298)}_{0} - \underbrace{\Delta_f H°(CH_4, g, 298)}_{-74,8}$$

$$\mathbf{\Delta_r H_1°(298) = -890,3\ kJ.mol^{-1}}$$

La réaction est exothermique ($\Delta_r H° < 0$)

$$\Delta_r S_1°(298) = \underbrace{S°(CO_2, g, 298)}_{213,6} + 2.\underbrace{S°(H_2O, l, 298)}_{69,9} - 2.\underbrace{S°(O_2, g, 298)}_{205} - \underbrace{S°(CH_4, g, 298)}_{186,2}$$

$$\mathbf{\Delta_r S_1°(298) = -242,8\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

L'entropie diminue. Le système se structure quand on passe des réactifs aux produits. Ceci est en accord avec la diminution du nombre de moles de gaz (état le plus désorganisé qui soit).

72 Principe de Le Châtelier et loi de Van't Hoff

1. EN QUELQUES MOTS…

Le déplacement d'un équilibre (favoriser la formation des réactifs ou des produits) peut être influencé par la température. On peut prévoir **qualitativement** (principe de **Le Châtelier**) ou **quantitativement** (relation de **Van't Hoff**) si la réaction sera déplacée en sens direct ou indirect.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

a) Principe de Le Châtelier

Le principe de Le Châtelier dit « **Loi générale de modération** », établi par le chimiste français Henry Louis Le Châtelier (1850-1936), exprime l'idée qu'un système réagit à une intervention extérieure dans le sens qui s'oppose à cette intervention.

« *Une modification de l'une des variables instantanées définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui* […] *tendrait à s'opposer à cette modification* » (1888).

b) Loi expérimentale et relation de Van't Hoff

Une application du principe de Le Châtelier est la loi expérimentale de Van't Hoff. Proposée par le chimiste néerlandais Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911), elle concerne l'influence de la température sur un équilibre chimique à pression et volume constants. Tout d'abord, définissons les termes « endothermique » et « exothermique ».

Réaction	Signe de $\Delta_r H$ (ou $\Delta_r U$)	Signification	Schéma
Exothermique	< 0	La réaction libère de l'énergie sous forme de chaleur et chauffe l'extérieur.	$Q < 0$ $\Delta_r H < 0$ $A \rightleftarrows B$ Extérieur
Endothermique	> 0	La réaction capte de l'énergie de l'extérieur sous forme de chaleur et refroidit l'extérieur.	$Q > 0$ $\Delta_r H > 0$ $A \rightleftarrows B$ Extérieur

La loi expérimentale de Van't Hoff stipule donc qu'une hausse de température entraîne un déplacement de la réaction dans le sens qui va refroidir le milieu, c'est-à-dire le sens endothermique. Cette loi peut être quantifiée par la **relation** (dite **de Van't Hoff**) qui donne la

variation de la constante d'équilibre d'une réaction en fonction de la température et de l'enthalpie standard de cette réaction (dans le sens 1) :

$$A \underset{}{\overset{K}{\rightleftarrows}} B \qquad \boxed{\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}}$$

3. EN PRATIQUE…

Étudions l'effet de la température sur la réaction suivante :

$$CO(g) + H_2O(g) \overset{K = f(T)}{\rightleftarrows} CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta_r H^\circ(298) = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'après la loi expérimentale de Van't Hoff, une augmentation de la température va induire un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique. Puisque $\Delta_r H^\circ$ est négatif, le sens direct est exothermique (une grandeur de réaction correspond toujours à la réaction dans le sens direct). Le sens indirect est donc endothermique.

$$A \overset{\Delta_r H^\circ < 0}{\rightleftarrows} B$$

Augmenter la température va provoquer le déplacement de l'équilibre dans le **sens indirect**.

Ce raisonnement est confirmé en appliquant la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow d\ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.dT$$

Considérons deux températures (T_1 et T_2) correspondant à deux valeurs de la constante d'équilibre (K_1 et K_2) :

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.dT$$

En considérant en première approximation que $\Delta_r H^\circ$ est quasiment constante dans l'intervalle de température $[T_1 ; T_2]$, on déduit :

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d\ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2}.dT \Rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si $T_1 < T_2$, alors (l'énoncé donne $\Delta_r H^\circ < 0$)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \underbrace{\frac{\Delta_r H^\circ}{R}}_{<0} \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_{>0} \Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} < 0 \Rightarrow K_2 < K_1$$

En d'autres termes, **augmenter la température** ($T_2 > T_1$) provoque une diminution de la constante d'équilibre ($K_2 < K_1$). On sait que K est d'autant plus grand que la réaction est déplacée dans le sens direct : la diminution de K correspond donc à un déplacement de l'équilibre dans le **sens indirect**.

73 Enthalpie libre standard et constante d'équilibre

1. EN QUELQUES MOTS...

On peut prévoir si une réaction est totale en étudiant le signe de son enthalpie libre standard $\Delta_r G°$. Cette grandeur permet de déduire la **spontanéité d'une réaction chimique**. Elle est étroitement liée à la constante d'équilibre (K) de la réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Sens d'une réaction : utilisation de l'enthalpie libre standard

L'enthalpie libre G est le critère pertinent pour prévoir l'évolution d'un système à pression constante : ce dernier ne peut évoluer que dans le sens de la diminution de G (Fiche 64).

On peut étendre ce critère à la réaction chimique en utilisant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°$. Ainsi, pour une réaction chimique, le signe de $\Delta_r G°$ donne une indication sur le sens d'évolution spontané de la réaction :

- sens direct si $\Delta_r G° < 0$
- sens indirect si $\Delta_r G° > 0$.

$$\nu_A A + \nu_B B \underset{\text{Sens indirect}}{\overset{\text{Sens direct}}{\rightleftharpoons}} \nu_C C + \nu_D D$$

b) Calcul de $\Delta_r G°$

$\Delta_r G°$ se calcule à partir de la définition de G, cette dernière étant étendue aux grandeurs de réaction :

$$G = H - TS \Rightarrow \boxed{\Delta_r G° = \Delta_r H° - T.\Delta_r S°}$$

Le calcul de $\Delta_r G°$ peut se révéler difficile puisque $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ dépendent de T (Fiche 66).

Dans les calculs, on considérera souvent ces deux grandeurs indépendantes de T.

c) Relation entre constante d'équilibre et $\Delta_r G°$

La constante d'équilibre K et l'enthalpie standard de réaction sont liées :

$$\boxed{\Delta_r G° = -RT.\ln K \Leftrightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G°}{RT}}}$$

T est la température en Kelvins
R est la constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

On constate que K et $\Delta_r G°$ sont des grandeurs cohérentes. Ainsi, si la valeur de K est élevée, alors $\Delta_r G°$ est négative.

3. EN PRATIQUE…

▶ Prévision du sens d'une réaction chimique

Calculons l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction suivante à – 23 °C (250 K).

$$2O_3(g) = 3O_2(g) \qquad (1)$$

On donne à 298 K :

$\Delta_r H_1°(298) = -284{,}6$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_r S_1°(298) = 139{,}6$ J.K^{-1}.mol^{-1}

En premier lieu, il est nécessaire de calculer $\Delta_r H_1°(250)$ et $\Delta_r S_1°(250)$ avec les lois de Kirchhoff. Dans ce calcul, on admettra en première approximation que les enthalpie et entropie standard de réaction dépendent peu de T :

$$\Delta_r H_1°(250) \approx \Delta_r H_1°(298) = -284{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1°(250) \approx \Delta_r S_1°(298) = 139{,}6 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

D'où :

$$\Delta_r G_1°(T) = \Delta_r H_1°(T) - T\Delta_r S_1°(T)$$

$$\Delta_r G_1°(250) = \Delta_r H_1°(250) - T\Delta_r S_1°(250) = -284{,}6 \times 10^3 - 250 \times 139{,}6$$

$$\Delta_r G_1°(250) = -319{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

On en déduit K à 250 K :

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G°}{RT}} \Rightarrow K(250) = e^{-\frac{-319500}{8{,}314 \times 250}}$$

$$K(T) = 5{,}73.10^{66} >> 1$$

Le signe de $\Delta_r G_1°(250)$ et la valeur de K indiquent que la réaction va être spontanée dans le sens direct.

▶ Résolution de « paradoxes »

Il existe des réactions, qui expérimentalement, ne se font pas alors que les calculs (K, $\Delta_r G°$) indiquent qu'elles sont possibles. Deux explications sont envisageables :

- Les calculs de K et $\Delta_r G°$ sont **thermodynamiques**. Ils permettent de prédire l'évolution d'un système mais pas sa vitesse (**cinétique**). Certaines réactions sont très lentes, ce qui n'est pas prévu par la thermodynamique.
- Les calculs de K et $\Delta_r G°$ concernent une réaction réalisée **dans les conditions standard**. Ceci n'est pas forcément le cas en pratique. Ce « paradoxe » se rencontre dans des réactions où $\Delta_r G°$est légèrement positif ou négatif (quelques centaines de J.mol^{-1}).

74 La dissolution et la dilution

1. EN QUELQUES MOTS...

Pour préparer une solution, deux méthodes sont possibles :

- Par **dissolution** d'un soluté dans un solvant (eau si solution aqueuse).
- Par **dilution** d'une solution de concentration connue.

Établissons les protocoles expérimentaux permettant de réaliser ces solutions en laboratoire.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Après avoir rappelé la méthode à suivre, calculons la masse de soluté à prélever (pour la dissolution) et le volume de solution mère à prélever (pour la dilution) On détaillera ensuite le protocole lié à chaque opération (voir tableau en vis-à-vis).

3. EN PRATIQUE...

- **La dissolution.** On souhaite préparer 100 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire en soluté apporté $C = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

L'iodure de potassium, soluté solide de formule $KI_{(s)}$, est dissous dans l'eau. La réaction de dissolution est la suivante (Fiche 4) :

$$KI_{(s)} \xrightarrow{\text{eau}} K^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$$

La masse « m » de soluté à prélever pour préparer cette solution est :

$$m = C \times V \times M(KI) = 5{,}00.10^{-2} \times 100.10^{-3} \times 166{,}0$$
$$m = 0{,}830 \text{ g}$$

- Peser précisément 0,830 g d'iodure de potassium à l'aide d'une balance en plaçant le solide dans un verre de montre.
- En utilisant à un entonnoir, introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Rincer le verre de montre et l'entonnoir avec de l'eau distillée. Introduire les eaux de rinçage dans la fiole.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 3/4. Boucher, agiter pour dissoudre tout le solide.
- Finir de remplir la fiole jusqu'au trait de jauge. Boucher, agiter.

La solution d'iodure de potassium de concentration en soluté apporté $C = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} est prête !

- **La dilution.** On souhaite à présent préparer un volume $V_1 = 100$ mL de solution aqueuse de saccharose $C_{11}H_{22}O_{11}$ de concentration $C_1 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} à partir d'une solution de concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

On réalise donc la dilution à partir de la solution mère : $\begin{cases} C_0 = 1{,}0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_{\text{à prélever}} = ? \end{cases}$

pour créer la solution fille : $\begin{cases} C_1 = 1{,}0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_1 = 100 \text{ mL} \end{cases}$

Le volume à prélever est donc $V_{\text{à prélever}} = \dfrac{V_1 \times C_1}{C_0} = \dfrac{100.10^{-3} \times 1{,}0.10^{-2}}{1{,}0.10^{-1}}$

$$V_{\text{à prélever}} = 10 \text{ mL}$$

– Verser la solution à diluer dans un bécher.
– Prélever 10 mL de solution à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL munie d'une propipette.
– Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL.
– Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 3/4. Boucher, agiter.
– Remplir avec de l'eau distillée la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge. Boucher, agiter.

La solution de saccharose de concentration $C_1 = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1} est prête !

	La dissolution	**La dilution**
Principe	Un solide, appelé **soluté**, est dissous dans un **solvant**. La **solution** est ainsi préparée à la concentration désirée C (Fiche 4).	Une partie de la solution de concentration connue $C_{mère}$, appelée « **solution mère** », permet de créer une solution de concentration C_{fille} moins élevée, appelée « **solution fille** » (Fiche 6).
Que faut-il calculer ?	La masse « m » de soluté solide à dissoudre	Le volume de la solution mère à prélever, noté $V_{prélevé}$
Calcul	$m = C \times V \times M$ • m : masse du soluté à prélever en g. • C : concentration finale de la solution en mol.L^{-1}. • V : volume final de la solution en L. • M : masse molaire du soluté en g.mol^{-1}.	$V_{prélevé} = \dfrac{V_{fille} \times C_{fille}}{C_{mère}}$ • $V_{prélevé}$: volume de la solution mère à prélever en L. • $C_{mère}$: concentration de la solution mère en mol.L^{-1}. • V_{fille} : volume final de la solution fille en L. • C_{fille} : concentration de la solution fille en mol.L^{-1}.
Protocole	• Peser précisément la masse « m » à l'aide d'une **balance** en plaçant le solide dans un **verre de montre**. • Grâce à un **entonnoir**, introduire ce prélèvement dans une **fiole jaugée de volume V**. • Rincer le verre de montre et l'entonnoir avec de l'**eau distillée**. Introduire les eaux de rinçage dans la fiole. • Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 3/4. Boucher, agiter pour dissoudre tout le solide. • Finir de remplir la fiole jusqu'au trait de jauge. Boucher, agiter.	• Verser la solution à diluer dans un **bécher.** • Prélever un volume $V_{prélevé}$ de solution à l'aide d'une **pipette jaugée** de volume $V_{prélevé}$ munie d'une **propipette**. • Introduire ce prélèvement dans une **fiole jaugée de volume V_{fille}.** • Ajouter de l'**eau distillée** jusqu'aux 3/4. Boucher, agiter. • Remplir avec de l'eau distillée la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge. Boucher, agiter.

75 Le dosage direct

1. EN QUELQUES MOTS...

Doser consiste à chercher la quantité de matière d'une espèce chimique au sein d'un échantillon. Le dosage par titrage direct s'appuie sur une réaction entre le composé à doser et un réactif approprié. Suivant la nature du réactif à doser, la transformation chimique support au dosage pourra être une réaction acido-basique, d'oxydoréduction, de précipitation…

2. CE QU'IL FAUT RETENIR ...

On souhaite connaître la quantité de matière d'une espèce « A » présente en solution. Pour cela, on va faire réagir cette espèce avec une certaine quantité d'une espèce « B » apportée par une solution dont on connaît parfaitement la concentration.

La solution contenant « A » est **la solution à titrer** (dont on souhaite connaître la concentration)

La solution dont la concentration (le titre) est parfaitement connue est **la solution titrante**.

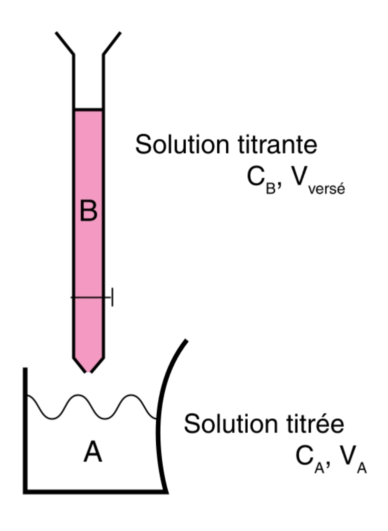
L'équation générale de la réaction support du dosage peut s'écrire :

$$\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$$

Cette transformation chimique doit être :

- **Rapide** (instantanée) ;
- **Totale** (la totalité de « A » réagit dès que l'on ajoute « B »).

De plus, une grandeur physique doit être facilement mesurable au cours du dosage (pH, couleur, potentiel, conductivité…)



La solution titrante, de concentration connue C_B, est versée à l'aide d'une **burette graduée.** Le volume versé $V_{versé}$ est donc facilement lu.
La concentration de la solution titrée est à déterminer. C_A = ?
Le volume de l'échantillon V_A est connu.

- Au début du dosage, le réactif titrant versé (B) réagit entièrement avec le réactif titré (A). La quantité de matière de A diminue, tandis que B est transformé. La quantité de B dans le mélange est donc nulle (B est le réactif limitant).
- Pour un certain volume de solution « B » versé, la totalité de l'espèce « A » a réagi. On dit qu'elle a été entièrement dosée.

Cet instant particulier du titrage est nommé **l'équivalence**. Le volume alors versé de solution titrante est le **volume équivalent**, noté $V_{éq}$. Les quantités de matière de A et de B dans le

mélange sont toutes les deux nulles : à l'équivalence, les réactifs titré et titrant sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du dosage.

$$\frac{n(A)_{initial}}{\nu_a} = \frac{n(B)_{versé}}{\nu_b}$$

- Après l'équivalence, le réactif titrant (B) ajouté ne peut plus réagir, l'espèce à titrer (A) ayant totalement réagi. La quantité de matière de A est nulle, celle de B augmente alors à mesure qu'on continue à verser « B ».

L'équivalence peut être repérée par : (Fiches 76, 77 et 82)

méthode colorimétrique	méthode conductimétrique	méthode pH-métrique
Par changement de couleur du mélange réactionnel ou de l'indicateur coloré, très utilisé pour les titrages d'oxydoréduction.	Par changement brutal de la pente de la courbe suivant la conductivité du mélange réactionnel au cours du dosage.	Par variation brutale de la valeur du pH du mélange réactionnel : méthode utilisée pour les titrages acido-basiques.

3. EN PRATIQUE…

On titre 20,0 mL (V_1) d'une solution acidifiée de sulfate de fer (II) de concentration inconnue notée C_1 par une solution de permanganate de potassium (de couleur violette) de concentration $C = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. La réaction support au dosage est une transformation d'oxydoréduction :

(MnO_4^- / Mn^{2+}) $\quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$

(Fe^{3+} / Fe^{2+}) $\quad Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \times 5$

$$5\ Fe^{2+}_{(aq)} + MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} + 5\ Fe^{3+}_{(aq)}$$

L'équivalence est repérée par un changement de couleur de la solution : d'incolore à violet ($V_{éq} = 20{,}1$ ml).

Pour déterminer C_1, construisons un tableau d'avancement afin de déterminer ξ_{max}.

	$5\ Fe^{2+}_{(aq)}$ +	$MnO^-_{4(aq)}$	+ $8\ H^+_{(aq)}$ =	$Mn^{2+}_{(aq)}$	+ $4\ H_2O_{(l)}$	+ $5\ Fe^{3+}_{(aq)}$
État initial	$n(Fe^{2+})_i$	$n(MnO_4^-)_i$	excès	0	excès	0
État final	$n(Fe^{2+})_i - 5\xi_{max}$	$n(MnO_4^-)_i - \xi_{max}$	excès	ξ_{max}	excès	$5\ \xi_{max}$

À l'équivalence : $\begin{cases} n(Fe^{2+})_i - 5\ \xi_{max} = 0 \\ n(MnO_4^-)_i - \xi_{max} = 0 \end{cases}$ $\qquad n(MnO_4^-)_{versé} = \dfrac{n(Fe^{2+})_i}{5}$

Ainsi, $n(Fe^{2+})_i = 5n(MnO_4^-)_{versé} \Leftrightarrow n(Fe^{2+})_i = 5[MnO_4^-] \times V_{éq}$. Or d'après l'équation de dissolution, $KMnO_{4(s)} \xrightarrow{eau} K^+_{(aq)} + MnO^-_{4(aq)}$ d'où $[MnO_4^-] = C$. D'où $n(Fe^{2+})_i = 5C.\ V_{éq}$

On arrive donc à la concentration de la solution de sulfate de fer : d'après l'équation de dissolution, $FeSO_{4(s)} \xrightarrow{eau} Fe^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$ d'où $[Fe^{2+}] = C_1$. Ainsi,

$$C_1 = [Fe^{2+}] = \frac{n(Fe^{2+})_i}{V_1} \Leftrightarrow C_1 = \frac{5C.V_{éq}}{V_1}$$

$$\text{A.N. : } C_1 = \frac{5 \times 1{,}0.10^{-2} \times 20{,}1.10^{-3}}{20{,}0.10^{-3}} = 5{,}0.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

76 Dosage d'un monoacide fort par une base forte

1. EN QUELQUES MOTS…

Le dosage d'une solution contenant un acide fort permet de **déterminer le titre** (la concentration) de cette solution. Le pH du mélange va être mesuré tout au long du dosage afin de pouvoir déterminer l'équivalence. Notons que l'on peut **calculer la valeur du pH** en tout point du dosage.

Prenons pour exemple le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl, acide fort) par de la soude (NaOH, base forte).

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

HCl est un acide fort qui appartient au couple (HCl/Cl^-). En solution, cet acide se dissocie totalement.

$$HCl + H_2O \xrightarrow{Ka=10^7} Cl^- + H_3O^+$$

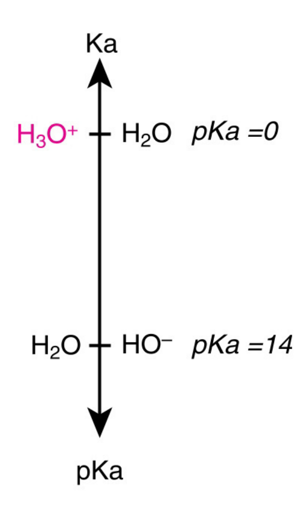
En réalité, doser HCl revient directement à doser H_3O^+

La réaction de dosage qui va avoir lieu peut être déterminée à l'aide de l'étude des pKa des couples acido-basiques mis en jeu.

L'**acide** le plus **fort** (H_3O^+) va réagir avec la **base** la plus **forte** (HO^-) :

$$H_3O^+ + HO^- \xrightarrow{K} 2\,H_2O$$

$$K = \frac{1}{[H_3O^+] \times [HO^-]} = \frac{1}{Ke} = 10^{14}$$





Il est important que la réaction support au dosage soit **totale** ($K >> 10^3$) et **rapide**, afin que la transformation soit **quantitative**.

Le tableau d'avancement de la réaction de dosage va être établi afin de savoir quelles espèces chimiques sont présentes à chaque instant du titrage. On va distinguer les phases suivantes : l'**avant équivalence**, l'**équivalence**, et l'**après équivalence** (Fiche 75).

	H_3O^+	+ HO^-	$\xrightarrow{\text{totale}}$ $2\,H_2O$
$V_b < V_{eq}$	$n_a = (n_a)_0 - n_b$ $= C_a \times V_a - C_b \times V_b$	$n_b = 0$	excès
$V_b = V_{eq}$	$n_a = 0$	$n_b = 0$	excès
$V_b > V_{eq}$	$n_a = 0$	$n_b - (n_a)_0$ $= C_b \times V_b - C_a \times V_a$	excès

On peut déterminer le pH du mélange en cours de dosage, sachant que cette grandeur est toujours liée à la concentration en ions oxonium (Fiche 12).

► $V_b = 0$ (la soude n'a pas été versée)

On a affaire à une solution contenant un acide fort.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(C_a)$$

► $V_b < V_{eq}$

Le tableau d'avancement permet de connaître la quantité d'ions oxonium présente en solution avant l'équivalence. La concentration de ces ions se déduit sachant que le volume total du mélange est égal au volume de solution à doser (V_a) complété par le volume de soude versé (V_b).

$$[H_3O^+] = \frac{(n_a)_0 - n_b}{V_{total}} = \frac{C_a \times V_a - C_b \times V_b}{V_a + V_b}$$

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{C_a \times V_a - C_b \times V_b}{V_a + V_b}\right)$$

► $V_b = V_{eq}$

À l'équivalence, tous les ions oxonium initialement présents en solution ont été dosés. Leur concentration en solution est donc quasiment nulle. Le pH du mélange est donc celui d'une eau « pure », soit égal à 7.

$$pH_{eq} = 7$$

► $V_b > V_{eq}$

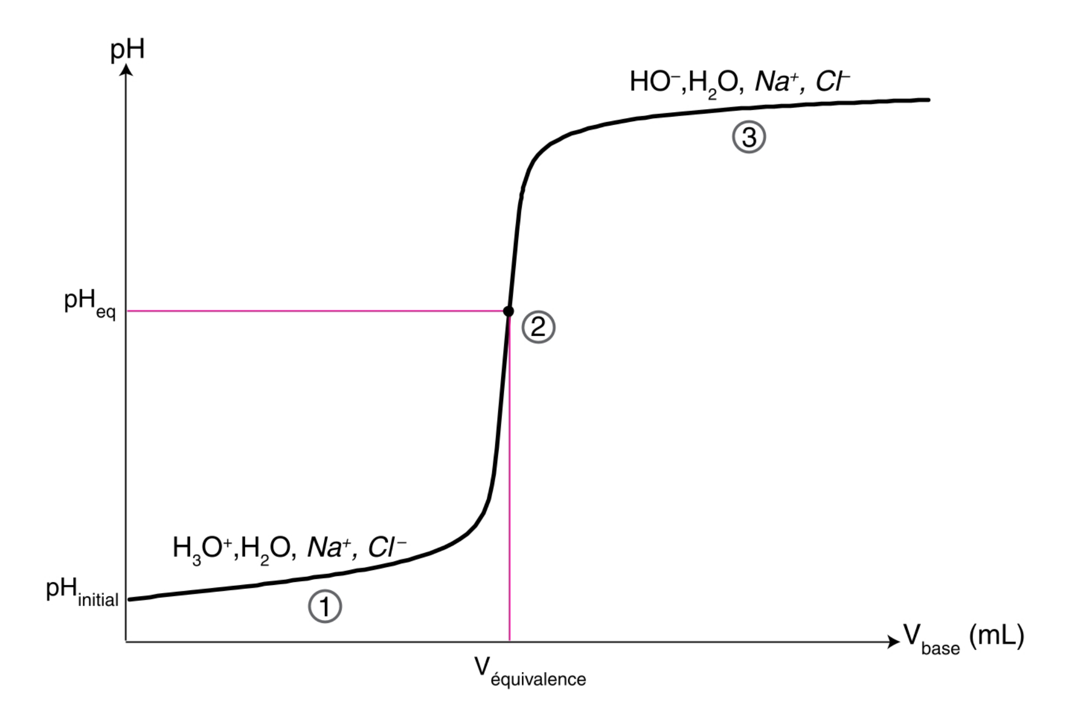
Le pH du mélange est imposé par les ions HO^- apportés par l'ajout de base forte (soude). La concentration de ces ions en solution se déduit du tableau d'avancement.

$$[HO^-] = \frac{n_b - (n_a)_0}{V_{total}} = \frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b}$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log[HO^-]$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b}\right)$$ (Fiche 18)

La courbe correspondant au dosage aura donc l'allure suivante :



On distingue trois tendances :

① L'ajout de base consomme les ions oxonium (H_3O^+) : le pH augmente doucement.

② La zone d'équivalence où tous les ions oxonium sont remplacés par des ions hydroxyde (HO^-) : le pH croît brusquement.

③ L'ajout de base apporte des ions hydroxyde (HO^-) : le pH croît doucement.



Les ions chlorure (Cl^-) et sodium (Na^+) respectivement apportés par l'acide fort et par la base forte sont spectateurs tout au long du dosage.

L'équivalence du dosage permet de déterminer le titre de la solution d'acide fort étudiée. À cet instant précis, la quantité de base versée est égale à la quantité d'acide initialement présente en solution (proportions stœchiométriques).

$$n_a = n_b$$

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

$$\Rightarrow C_a = \frac{C_b \times V_b}{V_a}$$

3. EN PRATIQUE…

On dose 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration (C_a) est inconnue. La base forte utilisée est de la soude (Na^++HO^-) de concentration en soluté apporté égale à 1,0. 10^{-1} mol.L^{-1}. Le volume versé à l'équivalence est égal à 15 mL.

L'équation support au dosage est : $H_3O^+ + HO^- \xrightarrow{\text{totale}} 2H_2O$

- On peut calculer la concentration initiale de l'acide fort. À l'équivalence, on a :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b \Leftrightarrow C_a = \frac{C_b \times V_b}{V_a} = \frac{1.10^{-1} \times 15.10^{-3}}{20.10^{-3}} = 7{,}5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH initial de la solution acide étudiée vaut :

$$pH = -\log(C_a) = -\log(7{,}5.10^{-2}) = 1{,}1$$

- Si l'on souhaite connaître le pH du mélange lorsque 10 mL de soude auront été versés, on se réfère au tableau d'avancement qui nous donne la concentration des ions oxonium au cours du dosage.

$$[H_3O^+] = \frac{C_a \times V_a - C_b \times V_b}{V_a + V_b} = \frac{(7{,}5.10^{-2} \times 20.10^{-3}) - (1.10^{-1} \times 10.10^{-3})}{20.10^{-3} + 10.10^{-3}} = 1{,}7.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1{,}7.10^{-2}) = 1{,}8$$

- Lorsque 25 mL de soude auront été versés, le pH du mélange sera égal à :

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b}\right)$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log\left(\frac{(1.10^{-1} \times 25.10^{-3}) - (7{,}5.10^{-2} \times 20.10^{-3})}{20.10^{-3} + 25.10^{-3}}\right) = 12{,}3$$

77 Dosage d'un monoacide faible par une base forte

1. EN QUELQUES MOTS…

Le dosage d'une solution contenant un acide faible permet de déterminer le titre (la concentration) de cette solution ainsi que le **pKa** de cet acide.

Avant l'équivalence du dosage, la coexistence des deux espèces acido-basiques conjuguées (AH et A^-) va constituer un mélange dit « **tampon** ». Ce mélange possède la propriété de conserver un pH quasiment constant, que l'on ajoute un acide, une base (même de forte concentration), ou qu'on le dilue avec de l'eau.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Un acide faible se dissocie partiellement en solution. Ainsi, les espèces AH, A^- et H_3O^+ vont coexister.

$$AH + H_2O \underset{}{\overset{Ka}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

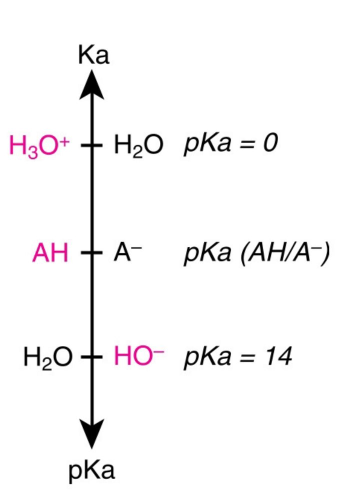
Si on dose cet acide par de la soude (base forte), deux réactions de dosage sont envisageables.

La réaction prépondérante mettant en jeu l'**acide** le plus **fort** (H_3O^+) et la **base** la plus **forte** (HO^-) s'écrit :

$$H_3O^+ + HO^- \xrightarrow{K=10^{14}} 2H_2O \quad (1)$$

La réaction secondaire consiste en la réaction de l'acide AH et de la base forte HO^- selon la réaction :

$$AH + HO^- \xrightarrow{K>>1} A^- + H_2O \quad (2)$$



En pratique, on va doser en premier les ions oxonium (H_3O^+) et seulement ensuite l'acide AH. **La courbe de dosage présentera donc une inflexion en tout début de titrage**.

Le reste de la courbe correspond au titrage de l'acide faible (AH). D'un point de vue théorique, le dosage peut être globalement résumé par l'unique réaction (2).

AH en solution **n_a moles** → AH (acide faible) se dissocie → AH **n_a-ξ** ; H_3O^+ +ξ } n_a-ξ + ξ = n_a moles sont dosées soit donc la quantité initiale de AH.

Le tableau d'avancement de la réaction de dosage (AH par HO^-) va être établi afin de savoir quelles espèces chimiques sont présentes à chaque instant du dosage. On va distinguer l'**avant équivalence**, la **demi-équivalence**, l'**équivalence**, et l'**après équivalence** (Fiche 75).

	AH +	HO^- $\xrightarrow{K>>1}$	A^- +	H_2O
$V_b < V_{eq}$ *avant équivalence*	$n_a = (n_a)_0 - n_b$ $= C_a \times V_a - C_b \times V_b$	$n_b = 0$	$C_b \times V_b$	*excès*
$V_b = 0{,}5.V_{eq}$ *demi-équivalence*	$n_a = \frac{(n_a)_0}{2}$	$n_b = 0$	$\frac{(n_a)_0}{2}$	*excès*
$V_b = V_{eq}$ *équivalence*	$n_a = 0$	$n_b = 0$	$(n_a)_0$	*excès*
$V_b > V_{eq}$ *après équivalence*	$n_a = 0$	$n_b - (n_a)_0$ $= C_b \times V_b - C_a \times V_a$	$(n_a)_0$	*excès*

On peut déterminer le pH du mélange en cours de dosage, sachant que cette grandeur est toujours liée à la concentration en ions oxonium (Fiche 12).

► **$V_b = 0$**

On a affaire à une solution contenant un acide faible.

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log(C_a))$$

► **$V_b < V_{eq}$**

Avant l'équivalence, les espèces conjuguées AH et A^- coexistent en solution. La relation d'Henderson permet de connaître le pH de ce mélange (Fiche 14).

$$[AH] = \frac{C_a \times V_a - C_b \times V_b}{V_a + V_b} \text{ et } [A^-] = \frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b}$$

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]}{[AH]} = pKa + \log\left(\frac{C_b \times V_b}{C_a \times V_a - C_b \times V_b}\right)$$

► **$V_b = 0{,}5.V_{eq}$**

À la **demi-équivalence**, exactement la moitié de l'acide faible (AH) initialement présent en solution a été dosée. Ce qui signifie que la moitié de cet acide a été transformée en sa base conjuguée (A^-).

$$[AH] = [A^-] \quad \textit{demi-équivalence}$$

La relation d'Henderson peut donc être simplifiée :

$$pH = pKa + \log\underbrace{\frac{[A^-]}{[AH]}}_{1} \Rightarrow pH = pKa$$



À la demi-équivalence, le pH du mélange est égal au pKa du couple (AH/A^-). Il sera donc possible de déterminer expérimentalement la valeur du pKa d'un couple acido-basique.

► **$V_b = V_{eq}$**

À l'équivalence, l'acide faible est intégralement dosé. Le pH de la solution est imposé par la base faible (A^-) qui a été formée (Fiche 19).

$$pH = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log C_0) \text{ avec } C_0 \text{ la concentration de la base faible}$$

► **$V_b > V_{eq}$**

Le pH du mélange est imposé par les ions HO^- apportés par l'ajout de base forte (soude). La concentration de ces ions en solution se déduit du tableau d'avancement (Fiche 18).

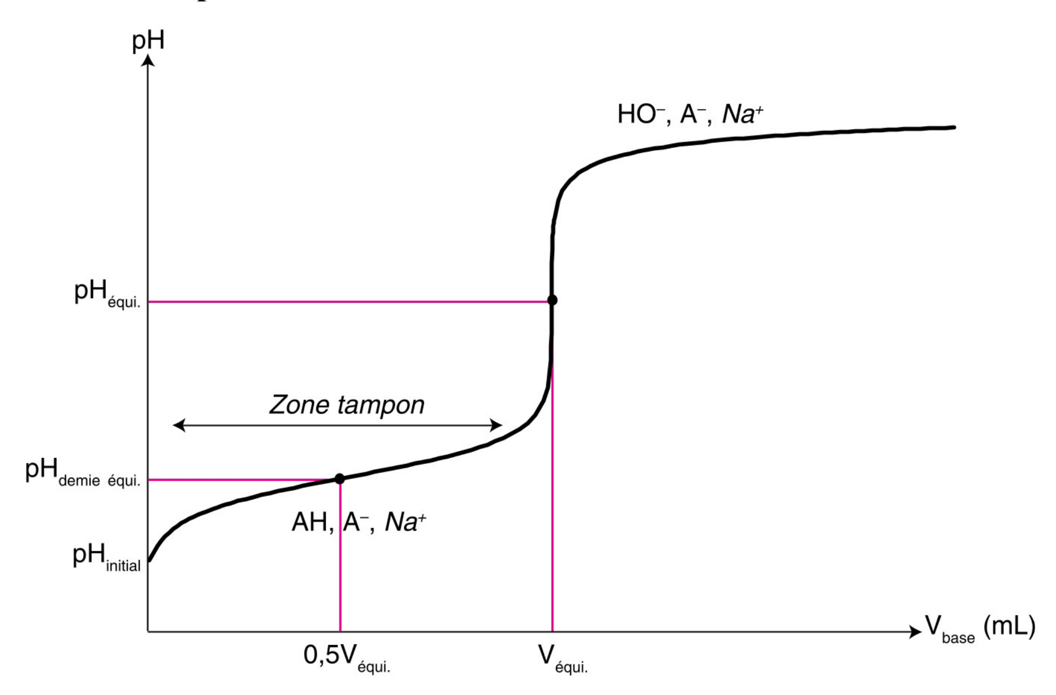
$$[HO^-] = \frac{n_b - (n_a)_0}{V_{total}} = \frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b}$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log([HO^-])$$

$$= 14 + \log\left(\frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b}\right)$$

La courbe de dosage d'un acide faible par une base forte peut donc être reconstituée. On remarque que l'on peut directement « lire » la valeur du pKa du couple étudiée à la demi-équivalence.

Avant l'équivalence, on remarque que la pente de la courbe est relativement faible. En d'autres termes, l'ajout de base (HO^-) ne modifie que très peu la valeur du pH. On définit alors une **zone tampon**.



L'équivalence du dosage permet de déterminer le titre de la solution d'acide faible étudiée. À cet instant précis, la quantité de base versée est égale à la quantité d'acide initialement présente en solution.

$$n_a = n_b$$

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b \Rightarrow C_a = \frac{C_b \times V_b}{V_a}$$

3. EN PRATIQUE…

On dose une solution d'acide éthanoïque (pKa = 4,7) par un ajout d'une base forte, NaOH (1 $mol.L^{-1}$). Le volume titré est égal à 50 mL et le volume versé à l'équivalence vaut 20 mL. La concentration initiale de l'acide faible est donc :

$$C_aV_a = C_bV_b \Leftrightarrow C_a = \frac{C_bV_b}{V_a} = \frac{1 \times 20.10^{-3}}{50.10^{-3}} = 0{,}4 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH initial vaut :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log(C_a)) = \frac{1}{2}(4{,}7 - \log(0{,}4)) = 2{,}6$$

Le pH à la demi-équivalence (V_b = 10 mL) est égal au pKa du couple, soit 4,7.

Lorsque 12 mL de base auront été versés, le pH de la solution vaudra :

$$pH = pKa + \log\left(\frac{C_bV_b}{C_aV_a - C_bV_b}\right) = 4{,}7 + \log\left(\frac{1 \times 12.10^{-3}}{0{,}4 \times 50.10^{-3} - 1 \times 12.10^{-3}}\right) = 4{,}9$$

On a bien un mélange tampon, car le pH varie peu suite à l'ajout de 2 mL de base forte (1 $mol.L^{-1}$).

78 Dosage séparé des acidités d'un polyacide

1. EN QUELQUES MOTS...

Un **polyacide** est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons en solution (et inversement, une polybase peut capter plusieurs protons). Lors du dosage d'une solution contenant un polyacide, plusieurs sauts de pH vont pouvoir être observés : on dit que l'on dose successivement **plusieurs acidités**. Toutefois, dans certains cas, le dosage ne fait apparaître qu'un seul saut de pH : on ne peut pas **doser séparément** les **différentes acidités** du polyacide.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Un diacide peut céder deux protons selon les équilibres suivants. On associe à chaque **acidité** (ou chaque équilibre acido-basique) une valeur de pKa.

$$AH_2 + H_2O \underset{}{\overset{Ka_1}{\rightleftharpoons}} AH^- + H_3O^+ \qquad pKa_1\,(AH_2 / AH^-)$$

$$AH^- + H_2O \underset{}{\overset{Ka_2}{\rightleftharpoons}} A^{2-} + H_3O^+ \qquad pKa_2\,(AH^- / A^{2-})$$



Dans le même esprit, un triacide (AH_3) peut libérer trois protons en solution et trois couples acido-basiques seront à considérer.

Si on réalise le dosage d'un polyacide par une base forte (soude par exemple), chaque acidité va être titrée de façon distincte selon la valeur du pKa des couples redox associés au polyacide.

On considère qu'il est possible de **doser séparément deux acidités** d'un composé lorsque, lors du dosage de la première acidité, 99 % de l'acide (AH_2) est transformé en sa base conjuguée (AH^-) sans que plus de 1 % de cette espèce soit transformée en (A^{2-}).

En termes de concentrations, cela peut être noté comme suit :

$$\left.\begin{aligned}[AH^-] &= 0{,}99\,[AH_2]_0 \\ [A^{2-}] &= 0{,}01\,[AH^-]\end{aligned}\right\} \qquad [A^{2-}] = 0{,}01 \times 0{,}99[AH_2]_0$$

On exprime les constantes d'acidité relatives à chaque transformation :

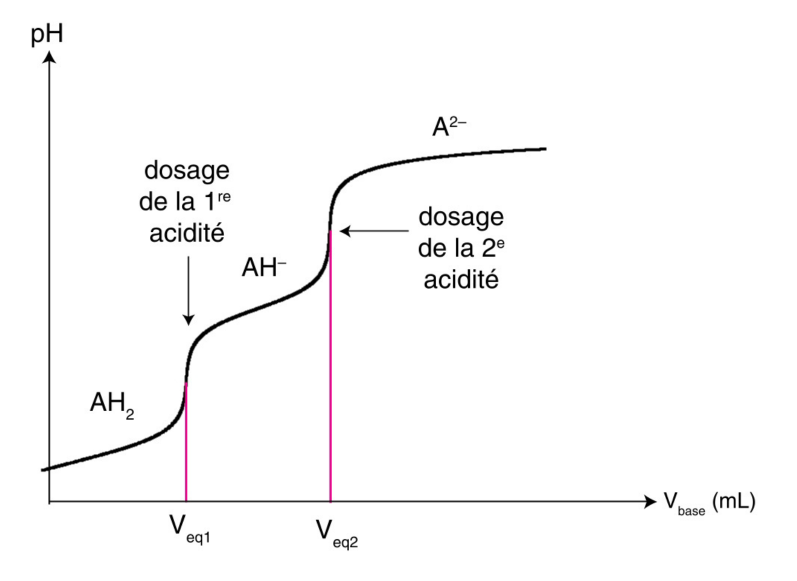
$$Ka_1 = \frac{[AH^-] \times [H_3O^+]}{[AH_2]} \qquad Ka_2 = \frac{[A^{2-}] \times [H_3O^+]}{[AH^-]}$$

Le rapport de ces constantes mène à une condition sur les valeurs des pKa.

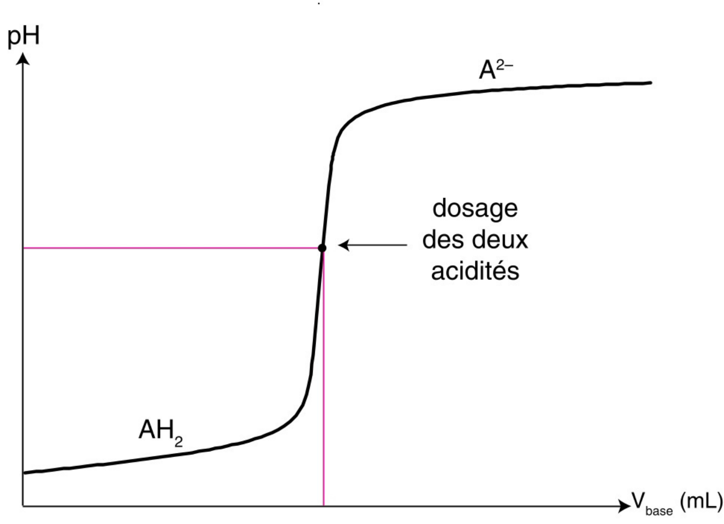
$$\frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{[AH^-]^2}{[AH_2]\times[A^{2-}]} = \frac{\left(0{,}99\times[AH_2]_0\right)^2}{\left(0{,}01\times[AH_2]_0\right)\times 0{,}01\times 0{,}99[AH_2]_0} = 9\,900$$

$$\Rightarrow \boxed{\underbrace{pKa_2 - pKa_1}_{\Delta pKa} = 4}$$

Ainsi, **deux acidités d'un polyacide pourront être dosées séparément** (sauts de pH distincts) si la **différence de pKa est au moins égale à 4**. Sinon, les deux acidités seront dosées en même temps et un unique saut de pH sera observé.



ΔpKa > 4
Les deux acidités
sont dosées séparément.
On observe deux sauts de pH



ΔpKa < 4
Les deux acidités
sont dosées conjointement.
On observe un seul saut de pH

3. EN PRATIQUE…

L'acide sulfureux (H_2SO_3) est un diacide que l'on souhaite doser par de la soude. On connaît les pKa des couples acido-basiques associés à cet acide.

$$pKa_1(H_2SO_3/HSO_3^-) = 1{,}91 \qquad pKa_2(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7{,}18$$

On veut prévoir le nombre de sauts de pH observés lors du dosage. Pour cela, on calcule la différence de pKa.

$$\Delta pKa = pKa_2 - pKa_1 = 7{,}18 - 1{,}91 = 5{,}27 > 4$$

Ainsi, on peut s'attendre à doser séparément les deux acidités de ce polyacide.

79 Le dosage redox potentiométrique

1. EN QUELQUES MOTS...

Lorsque l'on souhaite connaître le titre d'une solution contenant une espèce redox, il faut réaliser un dosage. Le titrant sera un oxydant si l'on souhaite doser un réducteur et inversement. Un potentiel d'équilibre étant associé à chaque couple redox mis en jeu dans le dosage, il va être possible de réaliser un **dosage potentiométrique**, en suivant l'évolution du **potentiel**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Considérons une solution contenant une espèce réductrice (Red_1) dont le dosage est réalisé à 25 °C par ajout d'une espèce oxydante (Ox_2).

On peut déterminer les deux couples redox mis en jeu et les demi-équations redox associées.

$$(Ox_1 / Red_1) \qquad Ox_1 + n_1e^- \rightleftharpoons Red_1$$

$$(Ox_2 / Red_2) \qquad Ox_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$$

La réaction globale servant de support au dosage est la somme des deux demi-équations.

$$n_1Ox_2 + n_2Red_1 \rightarrow n_2Ox_1 + n_1Red_2$$

▶ Avant l'équivalence

Tant que l'équivalence du dosage n'a pas été atteinte, le réactif titrant Ox_2 est totalement consommé. La solution contient donc Red_2, Ox_1 et Red_1. Ces deux espèces qui forment un couple redox coexistent donc en solution. Il est possible de déterminer le potentiel d'équilibre associé à ce couple.

$$E_{eq}(Ox_1/Red_1) = E°(Ox_1/Red_1) + \frac{0{,}059}{n_1}\log\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

▶ Équivalence du dosage

La totalité de l'espèce à titrer (Red_1) a été dosée. On peut alors déterminer sa quantité initiale puis sa concentration de la solution initiale à titrer (de volume V_0).

$$\frac{n(Ox_2)_{\text{versé}}}{n_1} = \frac{n(Red_1)_{\text{initial}}}{n_2} \Rightarrow [Red_1] = \frac{n_2}{n_1} \times \frac{n(Ox_2)}{V_0}$$

▶ Après l'équivalence

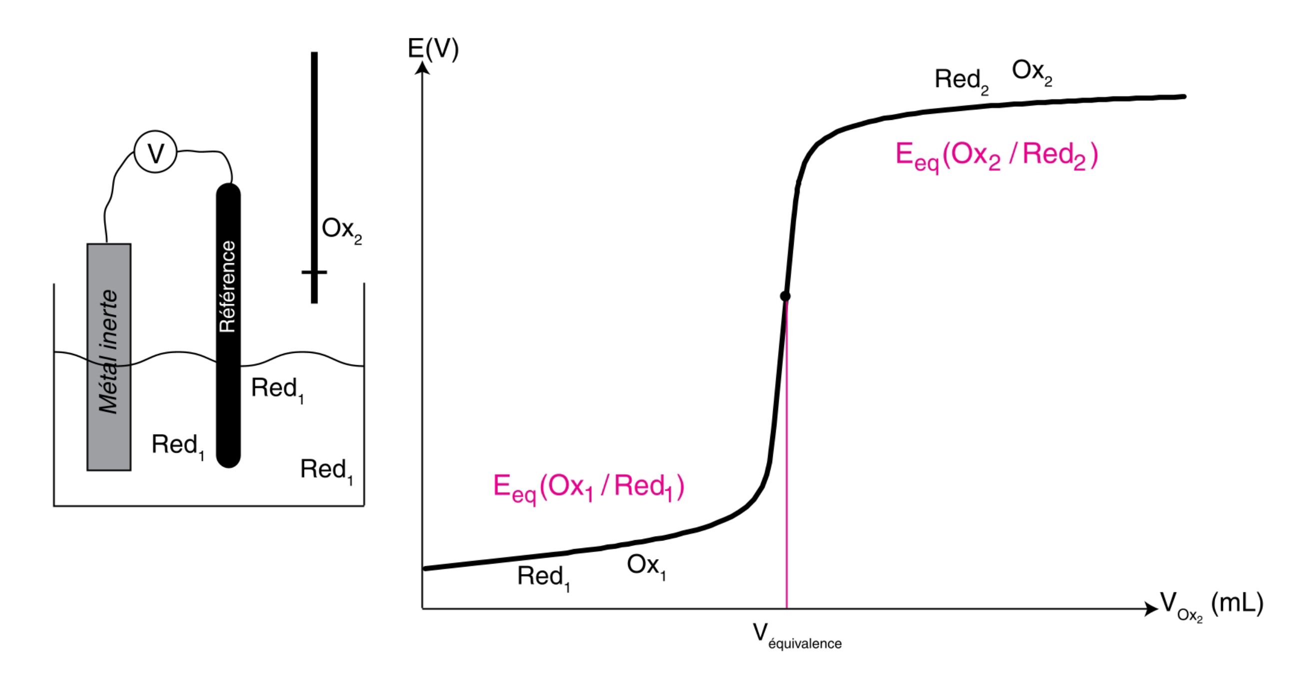
Tout le réducteur (Red_1) initialement présent en solution a été dosé. Le dosage se poursuit en ajoutant un excès de titrant (Ox_2). La solution contient donc Ox_2, Ox_1 et Red_2. Les deux espèces (Ox_2) et (Red_2) coexistent alors en solution et on peut considérer le couple redox (Ox_2/Red_2) auquel on associe le potentiel d'équilibre :

$$E_{eq}(Ox_2/Red_2) = E°(Ox_2/Red_2) + \frac{0{,}059}{n_2}\log\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

► **Mesure du potentiel**

Au cours du dosage, le potentiel doit être mesuré en constituant une **électrode**. Durant le dosage, les deux espèces redox d'un même couple étant présentes en solution, on peut réaliser une électrode de troisième espèce (Fiche 80).

Le potentiel sera mesuré entre cette électrode (fil de platine plongeant dans la solution) et une électrode de référence dont le potentiel est constant.



3. EN PRATIQUE…

On réalise le dosage à 25 °C d'une solution contenant des ions fer (II) par une solution de permanganate de potassium. L'équation bilan du dosage est :

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$$

Avant l'équivalence, le potentiel d'équilibre mesuré est donné par le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Passée l'équivalence, le couple (MnO_4^-/Mn^{2+}) fixe le potentiel.

$$E_{eq}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{eq}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-]^1 \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

80 Les différents types d'électrodes

1. EN QUELQUES MOTS...

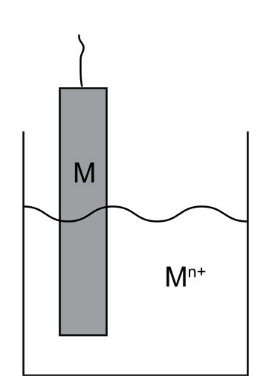
La mise en commun d'un matériau conducteur et d'une solution contenant une ou plusieurs espèces redox constitue une **électrode**. L'électrode ainsi formée va être associée à un couple redox (Ox/Red) dont le **potentiel d'équilibre** va pouvoir être calculé ou mesuré.

En fonction de la configuration, on définit différents **types** ou **familles d'électrodes**.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Les électrodes de première espèce

Elles sont constituées d'un métal (M, rôle de réducteur) qui plonge dans une solution contenant l'ion métallique associé à ce métal (M^{n+}, rôle d'oxydant).



Couple (M^{n+} / M)

$$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightleftharpoons M_{(s)}$$

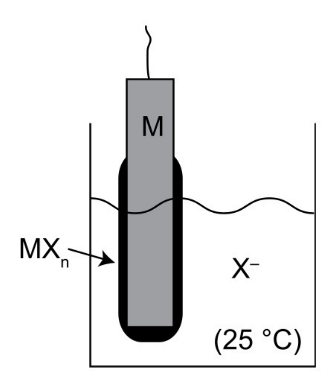
$$E_{eq} = E°(M^{n+} / M) + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (25 °C)$$

b) Les électrodes de seconde espèce

Ces électrodes dites de « **référence** » vont jouer un rôle essentiel en chimie car elles sont conçues de telle façon que leur potentiel est **constant**.

$$E_{eq}(ref) = Constante$$

Elles sont constituées d'un métal (M) entouré d'un de ses sels peu soluble (MX_n). Cette association est immergée dans une solution contenant l'halogénure (X^-) contenu dans le sel.



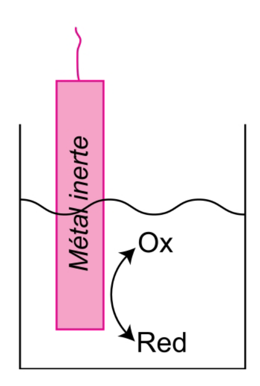
Couple (MX_n / M)

$$MX_{n(s)} + ne^- \rightleftharpoons M_{(aq)} + nX^-$$

$$E_{eq} = E°(MX_n / M) + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(MX_n)}{a(M) \times a(X^-)^n}$$

c) Les électrodes de troisième espèce

Ces électrodes sont composées d'un métal inerte qui plonge dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Dans ce cas, le métal ne participe pas à la réaction et ne sert que de réservoir d'électrons.



Couple (Ox / Red)

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$$

$$E_{eq} = E°(Ox/Red) + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]}{[Red]} \quad (25\ °C)$$

3. EN PRATIQUE...

- Une lame de cuivre plongeant dans une solution contenant des ions cuivre (II) est une électrode de première espèce.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$$

- Un fil de platine immergé dans une solution contenant des ions fer (II) et fer (III) constitue une électrode de troisième espèce. La transformation des ions fer se fait à la surface du platine.

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 1\,e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$$

- Les électrodes de référence (deuxième espèce) les plus courantes sont l'électrode au calomel saturée et l'électrode d'argent.

Électrode au calomel saturée	– métal : mercure (Hg) – sel métallique : calomel (Hg_2Cl_2) – halogénure : Cl^-
Électrode d'argent	– métal : argent (Ag) – sel métallique : chlorure d'argent (AgCl) – halogénure : Cl^-

81 Le dosage par étalonnage

1. EN QUELQUES MOTS...

Un dosage par étalonnage permet de connaître la concentration d'une espèce chimique sans la mettre en jeu dans une transformation. Cette méthode est donc **non destructive**. La mesure de grandeurs physiques comme l'absorbance ou la conductivité permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon, par comparaison avec des valeurs « **étalon** ».

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

La technique de réalisation d'un **dosage par étalonnage** est identique pour la spectrophotométrie et pour la conductimétrie :

- Choix de la méthode :

Méthode spectrophotométrique	Méthode conductimétrique
Cette méthode est utilisée lorsque l'espèce dont on cherche la concentration absorbe une longueur d'onde choisie	Cette méthode est utilisée lorsque l'espèce considérée est sous forme ionique

On réalise une **courbe d'étalonnage** donnant la représentation graphique de la grandeur mesurée (l'absorbance ou la conductivité) en fonction de la concentration C.

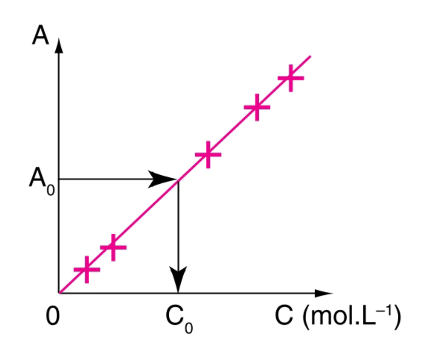
Pour cela,

- On réalise plusieurs solutions de même nature mais de **concentrations variables « C »**.
- Pour chacune des solutions de concentration C, on mesure :

L'absorbance « A »	La conductivité « σ »

- On place les points sur un graphique donnant ainsi :

L'absorbance A en fonction de la concentration C de l'espèce colorée A= f (C)	La conductivité molaire σ en fonction de la concentration C de l'espèce chimique ionique σ = f (C)



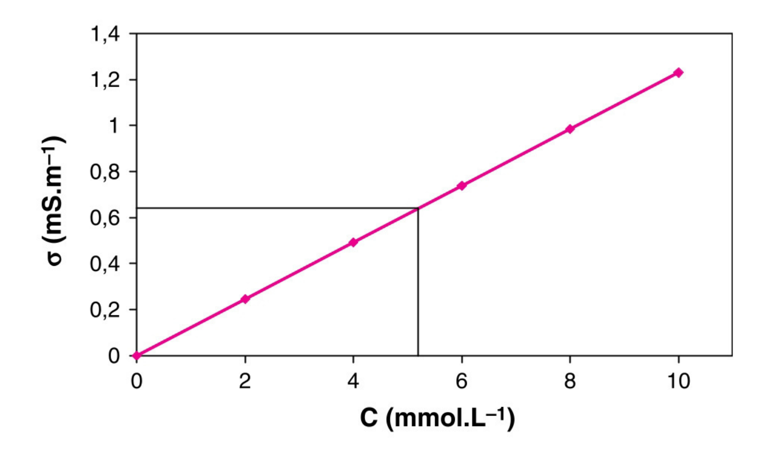
σ (S.m^{-1})
σ_0
0
C_0
C (mol.L^{-1})

Les points sont alignés, la droite passe par l'origine,	
L'absorbance A est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée. Ce résultat est confirmé par la loi de Beer-Lambert (Fiche 83).	La conductivité σ de la solution est proportionnelle à la concentration C de l'espèce ionique considérée (Fiche 82).

Afin de connaître la concentration (notée C_0) d'un échantillon, on réalise une mesure de la grandeur choisie (absorbance, conductivité …). La valeur trouvée est reportée sur le graphique précédent. La droite d'étalonnage permet de déterminer graphiquement la concentration C_0 ainsi cherchée.

3. EN PRATIQUE…

Le chlorure de sodium se dissout dans l'eau suivant l'équation $NaCl_{(s)} \xrightarrow{\text{eau}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. La solution obtenue conduit le courant car elle contient des ions. La méthode conductimétrique peut ainsi être utilisée. Mesurons donc la conductivité (σ) de solutions de chlorure de sodium de concentrations diverses « C ». La courbe représentant la conductivité en fonction de la concentration C de cette solution est donnée ci-dessous.



Le graphe σ = f (C) est une droite passant par l'origine. La conductivité est donc proportionnelle à la concentration de la solution.

En effet, $\sigma = \lambda_{(Na^+)} \times [Na^+] + \lambda_{(Cl^-)} \times [Cl^-]$

D'après l'équation de dissolution, $C = [Na^+] = [Cl^-]$ (Fiche 4).

Ainsi, $\sigma = (\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \times C$, c'est-à-dire, $\sigma = k \times C$ avec k une constante.

Une solution S_0 de concentration inconnue C_0 a une conductivité σ_0 égale à 0,64 $mS.m^{-1}$. La droite d'étalonnage tracée précédemment permet de déterminer la concentration inconnue.

Reportons σ_0 sur le graphique. En s'aidant de la droite d'étalonnage, on trouve C_0 = 5,2 $mmol.L^{-1}$.

82 La conductimétrie

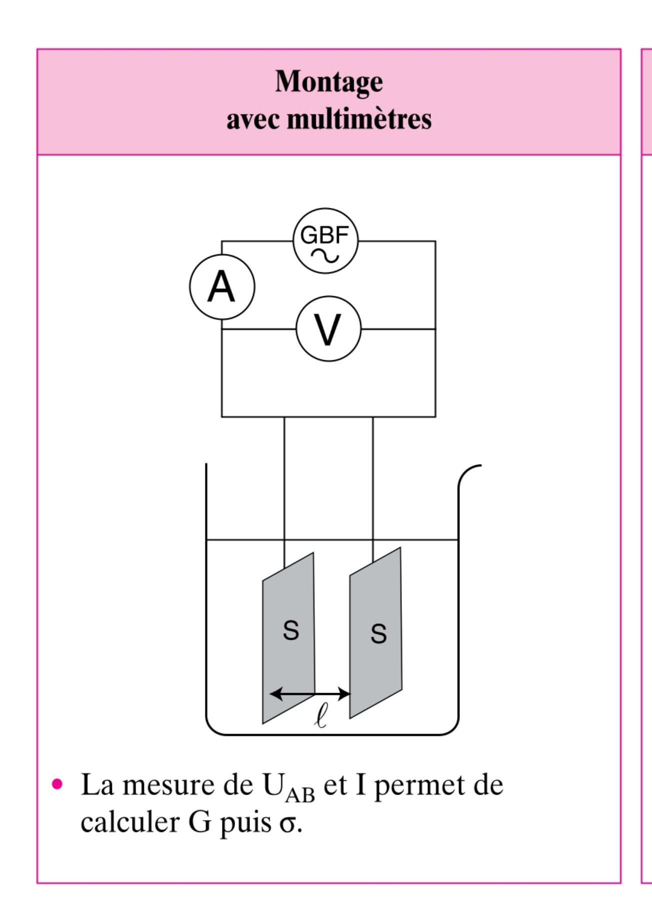
1. EN QUELQUES MOTS…

Dans une solution aqueuse, les ions conduisent le courant. La **conductivité σ** permet de mesurer les propriétés conductrices d'une solution ionique. Elle dépend de la **nature** des ions et de leurs **concentrations** dans la solution.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

Une **cellule conductrimétrique** est constituée de deux plaques métalliques (platine) parallèles, de surfaces S et distantes d'une longueur ℓ.
Deux montages sont réalisables pour mesurer la conductance (G) d'une solution :

Montage avec multimètres



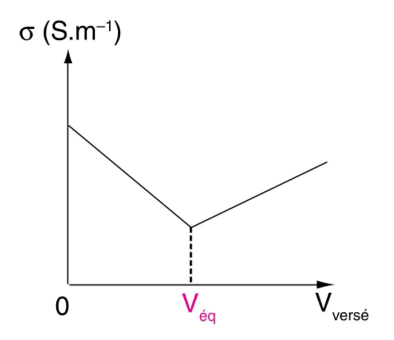
- La mesure de U_{AB} et I permet de calculer G puis σ.

Montage avec conductimètre



- Rincer la cellule entre chaque mesure avec de l'eau distillée puis la sécher avec du papier Joseph.
- Ne pas frotter à l'intérieur de la cellule conductimétrique.

La conductivité est souvent utilisée lors des dosages, la solution titrée devant contenir des ions. Afin de déterminer le volume à l'équivalence, il est pratique de tracer $\sigma = f(V_{versé})$. Si le volume de solution dosée est très grand devant le volume de réactif titrant, on obtient alors deux droites.



Ainsi, on relève la conductivité de la solution titrée en fonction du volume $V_{versé}$ de solution titrante versée.
L'intersection des droites permet de connaître le volume à l'équivalence (Fiche 75).

Grandeur	Symbole	Unité	Relations
Résistance	R	Ω (Ohm)	• Loi d'Ohm : $U_{AB} = R \times I$ { I : Intensité du courant (A) ; U_{AB} : Tension aux bornes des plaques (V)
Conductance	G	S (Siemens)	• $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U_{AB}}$ • $G = \sigma \times \frac{S}{\ell}$ { S : Surface des plaques (m^2) ; ℓ : Distance entre les deux plaques (m) • G dépend de la température, de la nature des ions et de leurs concentrations respectives.
Conductivité	σ	$S.m^{-1}$	• $\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$ { $[X_i]$: Concentration molaire de l'ion X ($mol.m^{-3}$)
Conductivité molaire ionique	λ	$S.m^2.mol^{-1}$	• Les valeurs des λ de tous les ions sont regroupées dans des tables. • Les valeurs $\lambda_{(H_3O^+)}$ et $\lambda_{(HO^-)}$ sont beaucoup plus grandes que $\lambda_{(autres\ ions)}$ $\lambda_{(H_3O^+)} = 349{,}8 S.m^2.mol^{-1}$ à 25 °C $\lambda_{(HO^-)} = 198{,}3 S.m^2.mol^{-1}$ à 25 °C

3. EN PRATIQUE…

- Considérons une solution de chlorure de magnésium $MgCl_{2(s)}$ de concentration en soluté apporté $C_1 = 5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

  D'après l'équation de dissolution, $MgCl_{2(s)} \xrightarrow{\text{eau}} Mg^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$ (Fiche 4).

  Ce qui permet d'écrire une relation entre les concentrations :

$$C_1 = [Mg^{2+}] = \frac{[Cl^-]}{2}$$

  Dans cette solution aqueuse, seuls les ions sont conducteurs, c'est-à-dire les ions magnésium (Mg^{2+}) et les ions chlorure (Cl^-).

  L'expression de la conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{(Mg^{2+})} \times [Mg^{2+}] + \lambda_{(Cl^-)} \times [Cl^-]$$

$$\sigma = \lambda_{(Mg^{2+})} \times C_1 + \lambda_{(Cl^-)} \times 2 \times C_1$$

$$\boxed{\sigma = C_1 \times (\lambda_{(Mg^{2+})} + 2 \times \lambda_{(Cl^-)})}$$



Lors de l'application numérique, il est important de faire attention aux unités de la concentration. Puisque λ est en S.m^2.mol^{-1}, celle-ci doit s'exprimer non pas en mol.L^{-1} mais en **mol.m^{-3}**.

$$C_1 = 5{,}0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 5{,}0.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} = 5{,}0 \text{ mol.m}^{-3}$$

  Les conductivités molaires ioniques de chacun des ions présents valent :

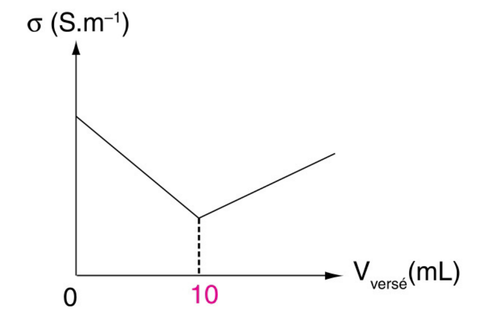
$$\lambda_{(Mg^{2+})} = 106{,}1 \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} \text{ à } 25\ °C$$

$$\text{et } \lambda_{(Cl^-)} = 76{,}4 \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} \text{ à } 25\ °C$$

$$\text{Ainsi, } \sigma = 5{,}0 \times (106{,}1 + 2 \times 76{,}4)$$

$$\sigma = 1{,}3.10^3 \text{ S.m}^{-1}$$

- Étudions à présent le dosage conductimétrique de l'acide chlorhydrique $H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$. Selon le volume versé de base, la conductivité a été enregistrée. Les résultats ont permis de tracer la courbe de dosage $\sigma = f(V)$:



L'équation bilan de la réaction du dosage est :

$$HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

- Avant l'équivalence, les ions présents dans la solution sont les ions oxonium H_3O^+. Les ions hydroxyde sont quasiment inexistants.



Pour calculer la conductivité, il ne faut pas oublier les ions spectateurs qui conduisent également le courant : les ions chlorure Cl^- et les ions sodium Na^+.

$$\text{Ainsi, } \sigma = \lambda_{(H_3O^+)} \times [H_3O^+] + \lambda_{(Cl^-)} \times [Cl^-] + \lambda_{(Na^+)} \times [Na^+]$$

Jusqu'à l'équivalence, la conductivité diminue fortement : les ions oxonium réagissent selon l'équation ci-dessus, ceux-ci ayant une plus forte conductivité molaire ionique que les ions sodium ajoutés.

- Après linéarisation des droites, le volume à l'équivalence est l'abscisse de l'intersection de ces deux droites. On lit V_{eq}= 10 mL.

  À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du dosage. Il n'y a plus d'ions oxonium (H_3O^+) ni d'ions hydroxyde (HO^-) dans la solution. Ainsi, les ions présents sont les ions spectateurs, c'est-à-dire les ions chlorure (Cl^-) et les ions sodium (Na^+).

$$\text{Ainsi, } \sigma_{éq} = \lambda_{(Cl^-)} \times [Cl^-] + \lambda_{(Na^+)} \times [Na^+]$$

- Après l'équivalence, tous les ions oxonium ont réagi. La conductivité peut s'écrire :

$$\sigma = \lambda_{(Cl^-)} \times [Cl^-] + \lambda_{(Na^+)} \times [Na^+] + \lambda_{(HO^-)} \times [HO^-]$$

La conductivité molaire ionique des ions hydroxyde étant élevée, la conductivité augmente rapidement au fur et à mesure que l'on continue à verser la solution d'hydroxyde de sodium.



Remarques sur les dosages conductimétriques :

- La conductivité molaire ionique (λ_i) n'est pas constante en théorie et dépend notamment de la concentration de l'ion « i ». Cela signifie que λ_i peut varier au cours du dosage si C_i est modifiée directement par la réaction de dosage ou par effet de dilution (le volume augmente au cours du dosage). En pratique, si les solutions sont suffisamment diluées (10^{-3} mol.L^{-1}), cela ne pose pas vraiment de problèmes et on considère que la conductivité molaire d'un ion λ_i est égale à sa conductivité molaire **limite** (grandeur qui correspond à une solution sans interactions et recensée dans les tables thermodynamiques).
- Les courbes de dosage σ = f(V) couramment obtenues sont constituées de 2 droites. Ceci suppose expérimentalement que le volume de solution titrée soit bien plus élevé que le volume du réactif titrant. Dans ce cas, le volume de solution à doser reste constant et σ = f(V) apparaît bien sous forme de deux segments de droite. Dans le cas contraire, on observera deux branches d'hyperbole et le volume équivalent ne pourra être déterminé avec une précision suffisante.

83 La spectrophotométrie

1. EN QUELQUES MOTS…

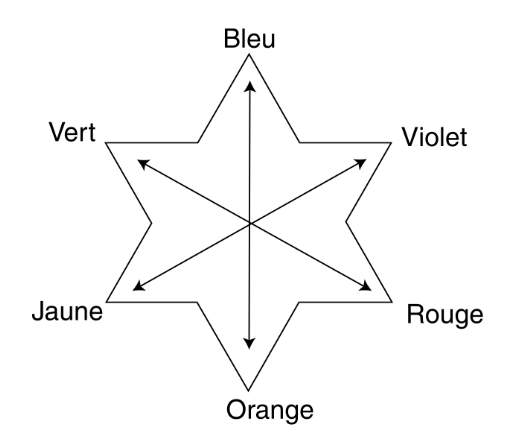
Lorsque la lumière rencontre une espèce chimique en solution, une partie est absorbée et l'autre transmise. La **spectrophotométrie** est une méthode d'analyse quantitative, qui permet de mesurer l'absorbance d'une espèce chimique en solution. La **loi de Beer-Lambert** montre que plus cette espèce est concentrée, plus l'absorbance de l'échantillon est importante. Les mesures sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR…

L'œil n'est sensible qu'à un tout petit domaine des ondes électromagnétiques : le spectre du visible. Les couleurs s'étendent du rouge ($\lambda = 800$ nm) au violet ($\lambda = 400$ nm).

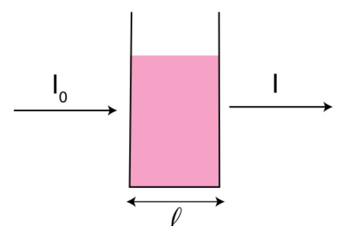
Une **solution est colorée** si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée (couleur diamétralement opposée).

Par exemple, une solution est jaune car elle contient une espèce chimique qui absorbe en majorité la couleur violette de la lumière blanche.



Préalablement réglé sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique considérée, le spectrophotomètre mesure l'**absorbance** de la solution, pour une température donnée.

I_0 : Intensité lumineuse incidente ($W.m^{-2}$)
I : Intensité lumineuse transmise ($W.m^{-2}$)
A : Absorbance (sans unité)



$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

L'absorbance est une grandeur positive.

Plus la solution est foncée, c'est-à-dire concentrée, plus la valeur de l'absorbance est grande.

La **loi de Beer-Lambert** donne la relation entre l'absorbance et la concentration de l'espèce chimique considérée. Elle n'est valable que pour des absorbances inférieures ou égales à 2.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times \ell \times C$$

$A(\lambda)$: Absorbance (sans unité)
$\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire ($m^2.mol^{-1}$)
ℓ : Longueur de la cuve (m)
C : Concentration molaire de la solution ($mol.m^{-3}$)

Le coefficient d'extinction molaire dépend de la nature de l'espèce chimique considérée, de la longueur d'onde de la lumière, de la nature du solvant et de la température.

La spectrophotométrie s'utilise :

- Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique colorée en solution après avoir effectué une courbe d'étalonnage avec des solutions de concentrations connues (Fiche 81).
- Pour suivre l'avancement d'une réaction lente.

3. EN PRATIQUE...

La réaction d'oxydation des ions iodure (I^-) par les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) est lente.

L'équation-bilan traduisant cette réaction est : $2\ I^-_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)} \rightarrow 2\ SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$.

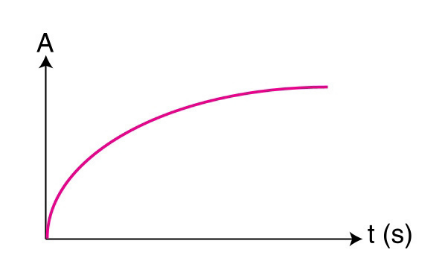
La solution aqueuse de diiode est absorbante pour des radiations lumineuses de longueur d'onde voisine de 520 nm.

Une espèce chimique colorée apparaît au cours de la réaction, il est donc possible de suivre cette réaction à l'aide d'un spectrophotomètre.

Réglons le spectrophotomètre sur la longueur d'onde d'absorption maximale du diiode, c'est-à-dire 520 nm. Plaçons dans un bécher un volume V_1 de solution de iodure de potassium et dans un autre, un volume V_2 de solution de peroxodisulfate de sodium.

Mélangeons ces deux solutions le plus rapidement possible, plaçons un échantillon de ce mélange réactionnel dans une cuve au sein du spectrophotomètre.

La réaction a lieu dans la cuve du spectrophotomètre, qui mesure l'absorbance au cours du temps. Ainsi, la courbe représentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps peut être tracée.



La loi de Beer Lambert permet de connaître la concentration en diiode :

$$[I_2]_t = \frac{A(t)}{\varepsilon \times \ell}$$

Grâce à un tableau d'avancement, il est possible de relier l'avancement ξ de la réaction à la concentration $[I_2]$.

	$2I^-$ +	$S_2O_8^{2-}$ →	$2\ SO_4^{2-}$ +	I_2
État initial	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	$n_1 - 2\xi$	$n_2 - \xi$	2ξ	ξ

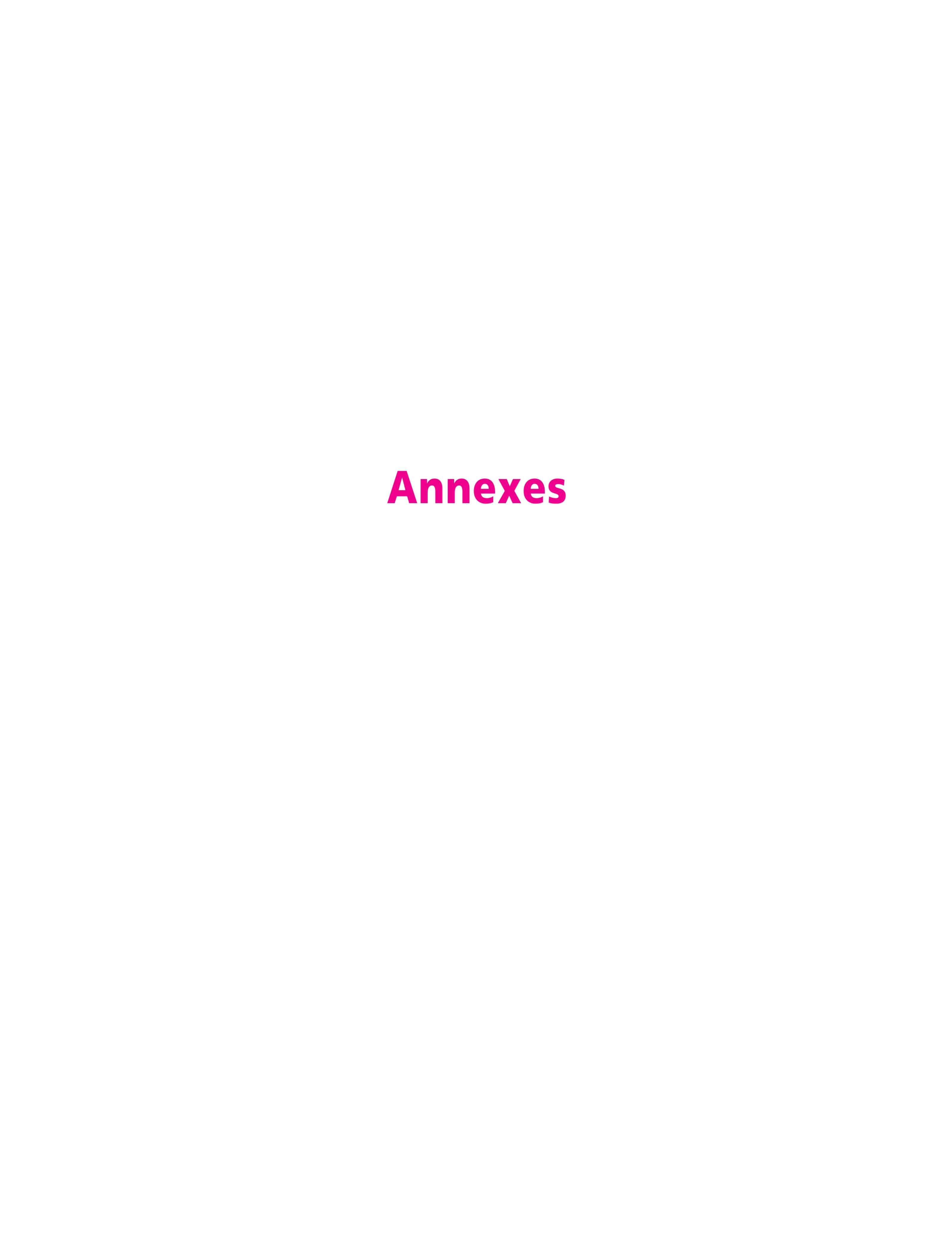
$$\text{Ainsi, } \xi = [I_2] \times V \text{ avec } V = V_1 + V_2$$

$$\xi = \frac{A}{\varepsilon \times \ell} \times V$$

On peut donc aussi tracer un graphe donnant l'avancement de la réaction au cours du temps, et qui permet de suivre la cinétique de la réaction (Fiches 27 à 31).

Pour aller plus loin…

- ARNAUD Paul, JAMART Brigitte, BODIGUEL Jacques, BROSSE Nicolas, *Les cours de Paul Arnaud. Chimie Organique*, 18e édition, Paris, Dunod, 736 p., 2009.
- BARDEZ Elisabeth, *Mini Manuel de Chimie générale. Chimie des solutions*, Paris, Dunod, 256 p., 2008.
- BARDEZ Elisabeth, *Mini Manuel de Chimie générale. Structure de la matière*, Paris, Dunod, 256 p., 2007.
- BERNACHE-ASSOLANT Didier, *Équilibre en solution. Thermodynamique et méthodes de calcul*, Paris, Masson, 298 p., 1990.
- BURGOT Jean-Louis, *Chimie analytique et équilibres ioniques*, Paris, Tec et Doc, Lavoisier, 757 p., 2006.
- DURUPTHY André, BARDE Michel, DURUPTHY Odile, FANGUET Michel, FANGUET Rosine, GIACINO Magali, JAUBERT Alain, *Chimie Terminale S*, Paris, Hachette, 383 p., 2006.
- DURUPTHY André, CASALOT André, JAUBERT Alain, MESNIL Claude, *Chimie I – H prépa*, Paris, Hachette, 351 p., 2000.
- LEFROU Christine, FABRY Pierre, POIGNET Jean-Claude, *L'électrochimie : Fondamentaux avec exercices corrigés,* Paris, EDP Sciences, 352 p., 2009.
- MESPLEDE J., QUEYREL J.L., *Thermodynamique et cinétique chimique,* Paris, Bréal, 239 p., 1990.
- MIOMANDRE Fabien, SADKI Saïd, AUDEBERT Pierre, MEALLEAT Rachel, *Electrochimie : Des concepts aux applications. Cours, travaux pratiques et problèmes corrigés*, Paris, Dunod, 440 p., 2005.
- MOREAU Claude, PAYEN Jean-Pierre, *Cinétique chimique. Exercices et problèmes corrigés*, Paris, Belin Sup sciences, 192 p., 1998.
- ROUQUÉROL Françoise, CHAMBAUD Gilberte, LISSILLOUR Roland, BOUCEKKINE Abdou, BOUCHET Renaud, BOULC'H Florence, HORNEBECQ Virginie, *Les cours de Paul Arnaud. Chimie-Physique* Paris, Dunod, 616 p., 2007.
- ROUX Robert, *Thermodynamique chimique et électrochimique*, Paris, Dunod, 384 p., 2002.
- VERCHIER Yann, LEMAÎTRE Frédéric, *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*, Paris, Ellipses, 330 p., 2006.



Annexes

A Table des pK_a et pK_s

A. CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

Couple	K_a	pK_a
HBr/Br^-	$\approx 1,0 \cdot 10^{9}$	≈ -9
$HBrO/BrO^-$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
HCN/CN^-	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,2
H_2CO_3/HCO_3^-	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
HCl/Cl^-	$\approx 1,0 \cdot 10^{7}$	≈ -7
$HClO/ClO^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
$HClO_2/ClO_2^-$	$\approx 1,1 \cdot 10^{-2}$	$\approx 2,0$
$HClO_3/ClO_3^-$	$\approx 5,0 \cdot 10^{2}$	$\approx -2,7$
$HClO_4/ClO_4^-$	$\approx 1,0 \cdot 10^{8}$	≈ -8
HF/F^-	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2
HI/I^-	$\approx 3,2 \cdot 10^{9}$	$\approx -9,5$
HIO_3/IO_3^-	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,8
NH_3/NH_2^-	$1,0 \cdot 10^{-30}$	30
NH_4^+/NH_3	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,2
HNO_2/NO_2^-	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO_3/NO_3^-	≈ 25	$\approx -1,4$
H_2O/OH^-	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14
H_3O^+/H_2O	1,0	0
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	$4,3 \cdot 10^{-13}$	12,4
H_2S/HS^-	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7
HS^-/S^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,9
H_2SO_3/HSO_3^-	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
HSO_3^-/SO_3^{2-}	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
H_2SO_4/HSO_4^-	$\approx 1,0 \cdot 10^{9}$	≈ -9
HSO_4^-/SO_4^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2
CH_3OH/CH_3O^-	$3,2 \cdot 10^{-16}$	15,5
$HCOOH/HCOO^-$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH_3COOH/CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7

B. PRODUITS DE SOLUBILITÉ EN SOLUTION AQUEUSE, À 298 K

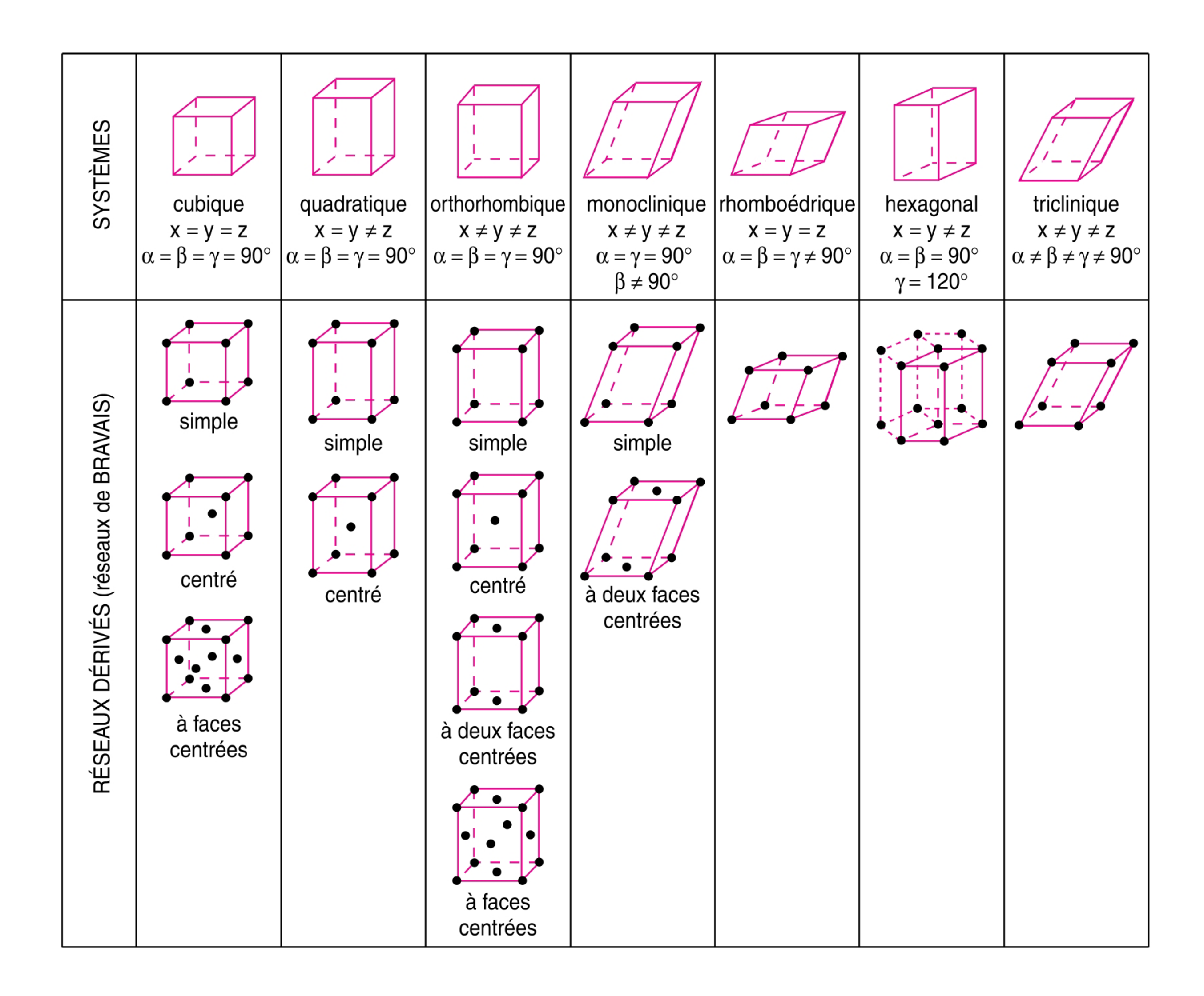
Produits classés dans l'ordre alphabétique du symbole du métal

Composé	K_s
$AgOH$	$1{,}95 \cdot 10^{-8}$
Ag_2CrO_4	$1{,}12 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CO_3	$8{,}13 \cdot 10^{-12}$
$AgCl$	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$
$AgBr$	$4{,}95 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8{,}32 \cdot 10^{-17}$
$BaCrO_4$	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$1{,}07 \cdot 10^{-10}$
BaF_2	$1{,}05 \cdot 10^{-6}$
$CaCO_3$	$3{,}80 \cdot 10^{-9}$
$Ca(OH)_2$	$5{,}50 \cdot 10^{-6}$
$CaSO_4$	$2{,}40 \cdot 10^{-5}$
CaF_2	$3{,}39 \cdot 10^{-11}$
CdS	$7{,}94 \cdot 10^{-27}$
$Cu(OH)_2$	$3{,}16 \cdot 10^{-19}$
CuS	$6{,}31 \cdot 10^{-36}$
$Fe(OH)_2$	$7{,}94 \cdot 10^{-16}$
$Fe(OH)_3$	$2{,}51 \cdot 10^{-39}$
FeS	$6{,}31 \cdot 10^{-18}$
Hg_2Cl_2	$1{,}32 \cdot 10^{-18}$
$Mg(OH)_2$	$1{,}82 \cdot 10^{-11}$
$MgCO_3$	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	$7{,}08 \cdot 10^{-9}$
$Mn(OH)_2$	$1{,}91 \cdot 10^{-13}$
$Pb(OH)_2$	$8{,}13 \cdot 10^{-17}$
$PbSO_4$	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$
$PbCrO_4$	$1{,}78 \cdot 10^{-14}$
$PbCl_2$	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	$6{,}46 \cdot 10^{-9}$
$SrSO_4$	$2{,}51 \cdot 10^{-7}$

B Table des potentiels standard redox à 25 °C

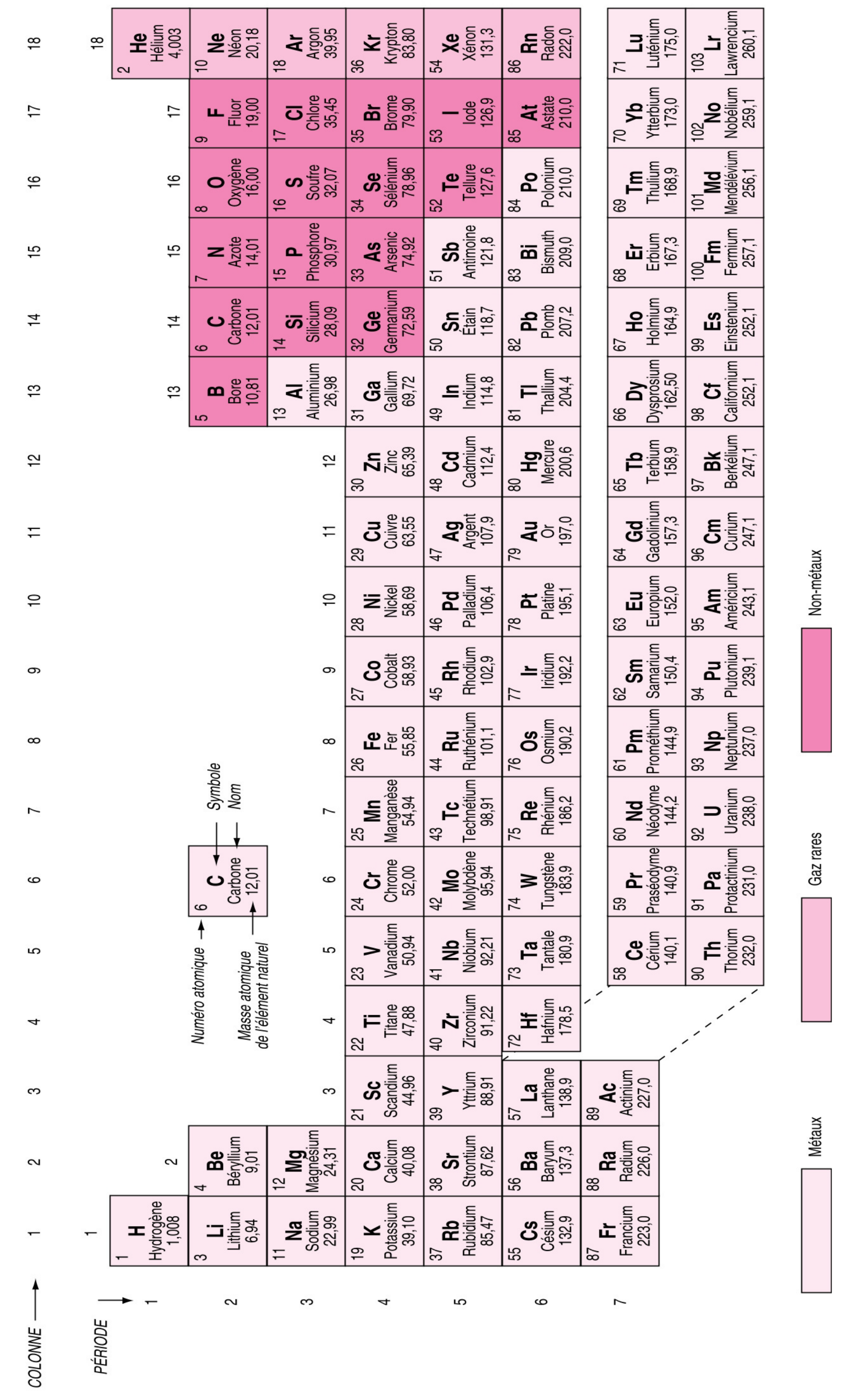
(Oxydant / Réducteur)		Demi-réaction	E° (Volt/ESH)
F_2	F^-	$F_2 + 2\,e^- = 2\,F^-$	+ 2,87
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$	+ 2,05
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$	+ 1,78
$HClO$	Cl_2	$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cl_2 + 2\,H_2O$	+ 1,63
Ce^{4+}	Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+ 1,61
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+ 1,51
Cl_2	Cl^-	$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+ 1,33
O_2	H_2O	$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$	+ 1,23
Br_2	Br^-	$Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^-$	+ 1,09
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O$	+ 0,96
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg_2^{2+}$	+ 0,92
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg$	+ 0,86
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+ 0,80
Hg_2^{2+}	Hg	$Hg_2^{2+} + 2\,e^- = 2\,Hg$	+ 0,79
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2$	+ 0,69
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$	+ 0,34
Hg_2Cl_2	Hg	$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+ 0,27
$AgCl$	Ag	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,22
Cu^{2+}	Cu^+	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+ 0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\,e^- = Sn^{2+}$	+ 0,15
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$	+ 0,09
H^+ ou	H_2	$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$	0,00
Fe^{3+}	Fe	$Fe^{3+} + 3\,e^- = Fe$	– 0,04
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2\,e^- = Pb$	– 0,13
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2\,e^- = Sn$	– 0,14
AgI	Ag	$AgI + e^- = Ag + I^-$	– 0,15
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2\,e^- = Ni$	– 0,23
$PbSO_4$	Pb	$PbSO_4 + 2\,e^- = Pb + SO_4^{2-}$	– 0,36
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2\,e^- = Cd$	– 0,40
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$	– 0,76
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2\,e^- = Mn$	– 1,18
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3\,e^- = Al$	– 1,66
Na^+	Na	$Na^+ + e^- = Na$	– 2,71
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2\,e^- = Ca$	– 2,87
K^+	K	$K^+ + e^- = K$	– 2,93
Li^+	Li	$Li^+ + e^- = Li$	– 3,05

C Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais



SYSTÈMES	cubique $x = y = z$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	quadratique $x = y \neq z$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	orthorhombique $x \neq y \neq z$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	monoclinique $x \neq y \neq z$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	rhomboédrique $x = y = z$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	hexagonal $x = y \neq z$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	triclinique $x \neq y \neq z$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
RÉSEAUX DÉRIVÉS (réseaux de BRAVAIS)	simple centré à faces centrées	simple centré	simple centré à deux faces centrées à faces centrées	simple à deux faces centrées			

D Classification périodique des éléments



E Symbole et nom des éléments

Classés en fonction de leur numéro atomique Z.

Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom
1	H	Hydrogène	36	Kr	Krypton	71	Lu	Lutétium
2	He	Hélium	37	Rb	Rubidium	72	Hf	Hafnium
3	Li	Lithium	38	Sr	Strontium	73	Ta	Tantale
4	Be	Béryllium	39	Y	Yttrium	74	W	Tungstène
5	B	Bore	40	Zr	Zirconium	75	Re	Rhénium
6	C	Carbone	41	Nb	Niobium	76	Os	Osmium
7	N	Azote	42	Mo	Molybdène	77	Ir	Iridium
8	O	Oxygène	43	Tc	Technétium	78	Pt	Platine
9	F	Fluor	44	Ru	Ruthénium	79	Au	Or
10	Ne	Néon	45	Rh	Rhodium	80	Hg	Mercure
11	Na	Sodium	46	Pd	Palladium	81	Tl	Thallium
12	Mg	Magnésium	47	Ag	Argent	82	Pb	Plomb
13	Al	Aluminium	48	Cd	Cadmium	83	Bi	Bismuth
14	Si	Silicium	49	In	Indium	84	Po	Polonium
15	P	Phosphore	50	Sn	Étain	85	At	Astate
16	S	Soufre	51	Sb	Antimoine	86	Rn	Radon
17	Cl	Chlore	52	Te	Tellure	87	Fr	Francium
18	Ar	Argon	53	I	Iode	88	Ra	Radium
19	K	Potassium	54	Xe	Xénon	89	Ac	Actinium
20	Ca	Calcium	55	Cs	Césium	90	Th	Thorium
21	Sc	Scandium	56	Ba	Baryum	91	Pa	Protactinium
22	Ti	Titane	57	La	Lanthane	92	U	Uranium
23	V	Vanadium	58	Ce	Cérium	93	Np	Neptunium
24	Cr	Chrome	59	Pr	Praséodyme	94	Pu	Plutonium
25	Mn	Manganèse	60	Nd	Néodyme	95	Am	Américium
26	Fe	Fer	61	Pm	Prométhium	96	Cm	Curium
27	Co	Cobalt	62	Sm	Samarium	97	Bk	Berkélium
28	Ni	Nickel	63	Eu	Europium	98	Cf	Californium
29	Cu	Cuivre	64	Gd	Gadolinium	99	Es	Einsteinium
30	Zn	Zinc	65	Tb	Terbium	100	Fm	Fermium
31	Ga	Gallium	66	Dy	Dysprosium	101	Md	Mendélévium
32	Ge	Germanium	67	Ho	Holmium	102	No	Nobelium
33	As	Arsenic	68	Er	Erbium	103	Lr	Lawrencium
34	Se	Sélénium	69	Tm	Thulium			
35	Br	Brome	70	Yb	Ytterbium			

F Masses atomiques relatives des éléments naturels

Z	Nom	Symbole	Masse atomique
89	Actinium	^{227}Ac	227,0
13	Aluminium	Al	26,98
95	Américium	^{243}Am	243,1
51	Antimoine	Sb	121,8
47	Argent	Ag	107,9
18	Argon	Ar	39,95
33	Arsenic	As	74,92
85	Astate	^{210}At	210,0
7	Azote	N	14,01
56	Baryum	Ba	137,3
97	Berkelium	^{247}Bk	247,1
4	Béryllium	Be	9,012
83	Bismuth	Bi	209,0
5	Bore	B	10,81
35	Brome	Br	79,90
48	Cadmium	Cd	112,4
20	Calcium	Ca	40,08
98	Californium	^{252}Cf	252,1
6	Carbone	C	12,01
58	Cérium	Ce	140,1
55	Césium	Cs	132,9
17	Chlore	Cl	35,45
24	Chrome	Cr	52,00
27	Cobalt	Co	58,93
29	Cuivre	Cu	63,55
96	Curium	^{247}Cm	247,1
66	Dysprosium	Dy	162,5
99	Einsteinium	^{252}Es	252,1
68	Erbium	Er	167,3
50	Étain	Sn	118,7
63	Europium	Eu	152,0
26	Fer	Fe	55,85
100	Fermium	^{257}Fm	257,1
9	Fluor	F	19,00
87	Francium	^{223}Fr	223,0
64	Gadolinium	Gd	157,3
31	Gallium	Ga	69,72
32	Germanium	Ge	72,59 ± 3
72	Hafnium	Hf	178,5
2	Hélium	He	4,003
67	Holmium	Ho	164,9
1	Hydrogène	H	1,008
49	Indium	In	114,8
53	Iode	I	126,9
77	Iridium	Ir	192,2
36	Krypton	Kr	83,80
57	Lanthane	La	138,9
103	Lawrencium	^{260}Lr	260,1
3	Lithium	Li	6,941 ± 2
71	Lutétium	Lu	175,0
12	Magnésium	Mg	24,31
25	Manganèse	Mn	54,94

Z	Nom	Symbole	Masse atomique
101	Mendélévium	^{256}Md	256,1
80	Mercure	Hg	200,6
42	Molybdène	Mo	95,94
60	Néodyme	Nd	144,2
10	Néon	Ne	20,18
93	Neptunium	^{237}Np	237,0
28	Nickel	Ni	58,69
41	Niobium	Nb	92,21
102	Nobélium	^{259}No	259,1
79	Or	Au	197,0
76	Osmium	Os	190,2
8	Oxygène	O	16,00
46	Palladium	Pd	106,4
15	Phosphore	P	30,97
78	Platine	Pt	195,1
82	Plomb	Pb	207,2
94	Plutonium	^{239}Pu	239,1
84	Polonium	^{210}Po	210,0
19	Potassium	K	39,10
59	Praséodyme	Pr	140,9
61	Prométhium	^{145}Pm	144,9
91	Proctatinium	^{231}Pa	231,0
88	Radium	^{226}Ra	226,0
86	Radon	^{222}Rn	222,0
75	Rhénium	Re	186,2
45	Rhodium	Rh	102,9
37	Rubidium	Rb	85,47
44	Ruthénium	Ru	101,1
62	Samarium	Sm	150,4
21	Scandium	Sc	44,96
34	Sélénium	Se	78,96 ± 3
14	Silicium	Si	28,09
11	Sodium	Na	22,99
16	Soufre	S	32,07
38	Strantium	Sr	87,62
73	Tantale	Ta	180,9
43	Technétium	^{99}Tc	98,91
52	Tellure	Te	127,6
65	Terbium	Tb	158,9
81	Thallium	Tl	204,4
90	Thorium	Th	232,0
69	Thulium	Tm	168,9
22	Titane	Ti	47,88 ± 3
74	Tungstène	W	183,9
92	Uranium	U	238,0
23	Vanadium	V	50,94
54	Xénon	Xe	131,3
70	Ytterbium	Yb	173,0
39	Yttrium	Y	88,91
30	Zinc	Zn	65,39 ± 2
40	Zirconium	Zr	91,22

G Pictogrammes de sécurité des produits chimiques



	Irritant (Xi) : Substance qui peut irriter la peau, les yeux et les organes respiratoires. **Nocif (Xn) :** L'inhalation, l'ingestion ou l'absorption cutanée sont nuisibles pour la santé. Peut désigner également la possibilité d'un dommage irréversible par exposition unique, répétée ou prolongée.
	Toxique (T^+ – T) : Substance qui porte atteinte à la santé par inhalation, ingestion ou absorption cutanée et peut causer la mort.
	Corrosif (C) : Substance susceptible d'exercer une action destructrice sur les tissus vivants et les équipements, lors d'un contact.
	Extrêmement inflammable (F^+) : Produit pouvant s'enflammer très facilement sous l'action d'une source d'énergie même en dessous de 0 °C. **Facilement inflammable (F) :** Produit pouvant s'enflammer facilement sous l'action d'une source d'ignition.
	Explosif (E) : Substance ou préparation solide, liquide, pâteuse ou gélatineuse qui, même sans intervention de dioxygène atmosphérique, peut présenter une réaction exothermique avec développement rapide de gaz et qui, dans des conditions d'essais déterminées, détone, déflagre rapidement ou sous l'effet de la chaleur, explose en cas de confinement partiel.
	Comburant (O) : Substance qui peut embraser des produits combustibles ou amplifier un feu existant, rendant son extinction difficile.
	Dangereux pour l'environnement (N) : Substance ou préparation qui, si elle entrait dans l'environnement, présenterait ou pourrait présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement.

